Über Di-aroyl-hydrochinone

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Edith Deimler

Diplom-Chemikerin aus Fürth/Bay.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 1939.

Buchdruckerei Max Döres, Erlangen, Rückertstraße 1
1940

1940 №132

Dekan: Univ.-Prof. Dr. J. Schwemmle

Referent: Univ.-Prof. Dr. R. Pummerer

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet!

Vorliegende Arbeit wurde vom Januar 1937 bis Januar 1939 am Chemischen Labaratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Universitätsprofessor Dr. R. Pummerer spreche ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen ergebensten Dank aus.

Herrn Dr. R. Meister danke ich für die Ausführung der Mikroanalysen.

Inhaltsübersicht.

Seite

A. Theoretischer Teil 9

Einleitung 9

I. Teil: Über 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon . . . 13

1. Über Kondensationsprodukte des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit Anilin, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin 13

2. Konstitutionsermittlung der Kondensationsprodukte mit Anilin, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin . 18

3. Reaktion des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit PCl_5 22

II. Teil: Über 2 isomere Ditoluyl-hydrochinone . . 23

1. Auftreten von Isomeren bei der Darstellung des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons nach R. Pummerer und E. Buchta 23

2. Auftreten von 2 Isomeren bei der Kondensation des Diacetats des Hydrochinon-2,5-dicarbonsäure-chlorids mit Toluol nach Friedel und Crafts . 24

3. Oxydativer Abbau beider Isomerer mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung 25

4. Nachweis der Hydroxylgruppen in den beiden Isomeren durch Acetylierung und Toluylierung . 27

5. Molekulargewichtsbestimmung der beiden Isomeren 27

6. Annahme einer durch das Aluminiumchlorid bewirkten Wanderung einer Toluylgruppe . . 27

7. Reaktion der beiden Isomeren mit Hydrazinhydrat im Überschuß 29

8. Verhalten der beiden Isomeren gegen Anilin . 30

9. Darstellung des 2,6-Di-p-toluyl-hydrochinons . 30

10. Reaktion der beiden Isomeren und des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Ditoluyl- (bzw. Dibenzoyl-)hydrochinon in Alkohol als Lösungsmittel 32

11. 2 Möglichkeiten zur Synthese des 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinons 34

12. Fortsetzung der Untersuchungen in der Doktorarbeit von E. Singer 37

Zusammenfassung 38

Seite

B. Beschreibung der Versuche 39

I. Teil:

1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol . . . 39

Diacetylverbindung des 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzols 40

Oxydation des 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzols zum 2,5-Dibenzoyl-chinon-1,4-dianil . . . 40

1,4-Dihydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol . . . 41

1,4-Bis-benzalhydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol . 42

1,4-Bis-phenylhydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol . 42

Reaktionsprodukt des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit Phosphorpentachlorid 43

2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-diäthyl-äther . . 44

Umsetzungen von Derivaten des 2,5-dibenzoyl-hydrochinons mit Anilin 45

Darstellung des 2,5-Dibenzoyl-chinons mit nitrosen Gasen 46

II. Teil:

Darstellung der beiden Isomeren Ditoluyl-hydrochinone 46

Darstellung des gelben Ditoluyl-hydrochinons in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel . . 47

Oxydation der beiden Ditoluyl-hydrochinone mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung . 48

Acetylierung der beiden isomeren Ditoluyl-hydrochinone 49

Toluylierung der beiden isomeren Ditoluyl-hydrochinone 50

Reaktion des gelben Ditoluyl-hydrochinons mit Hydrazinhydrat im Überschuss 50

Reaktion des orangefarbenen Ditoluyl-hydrochinons mit Hydrazinhydrat im Überschuß . 51

Reaktion von 1 Mol. orangefarbenem Ditoluyl-hydrochinon mit 1 Mol. Hydrazinhydrat . . 52

2,6-Di-p-toluyl-hydrochinon 53

A. Theoretischer Teil.

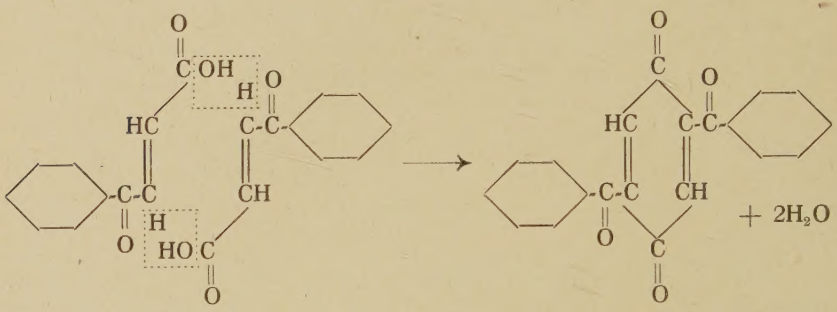
Einleitung.

Ein Dibenzoyl-hydrochinon wurde schon in den Jahren 1879 und 1881 von O. Doebner und W. Wolf[1]) sowie O. Doebner[2]) durch Erhitzen von Hydrochinon-dibenzoat und Benzoylchlorid mit Zinkchlorid oder besser wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 190—200° und Verseifen des entstandenen Dibenzoats mit alkoholischem Kali dargestellt. Irgendwelche Versuche zur Aufklärung der Stellung der beiden Benzoyl-Gruppen führten die Forscher jedoch nicht aus und geben auch keinerlei Vermutung darüber Ausdruck. Größeres Interesse und damit nähere Untersuchungen wurden dieser Verbindung im Zusammenhang mit den Bemühungen zur Konstitutionsermittlung des „Pechmann'schen roten Farbstoffs" gewidmet. H. v. Pechmann[3]) hatte im Jahre 1882 beim Erhitzen von β-Benzoyl-acrylsäure mit Essigsäureanhydrid oder anderen gelinden Kondensationsmitteln statt des erwarteten Naphthochinons einen sehr schönen dunkelroten Körper erhalten, der später unter dem Namen „Pechmann'scher Farbstoff" in der Literatur zu finden ist. Was seine Konstitution anbelangt, nahm H. v. Pechmann an, daß er aller Wahrscheinlichkeit nach durch Aneinanderlagerung zweier Moleküle β-Benzoyl-acrylsäure entstanden ist und vielleicht den kohlenstoffreichen Chinonen an die Seite zu stellen ist.

Im Jahre 1906 griffen T. Kozniewski und L. Marchlewski[4]) diese rote Verbindung wieder auf und kamen zu

1) B. **12**, 661 (1879)
2) A. **210**, 264 (1881)
3) B. **15**, 886 (1882)
4) C. 1906, II, 1189

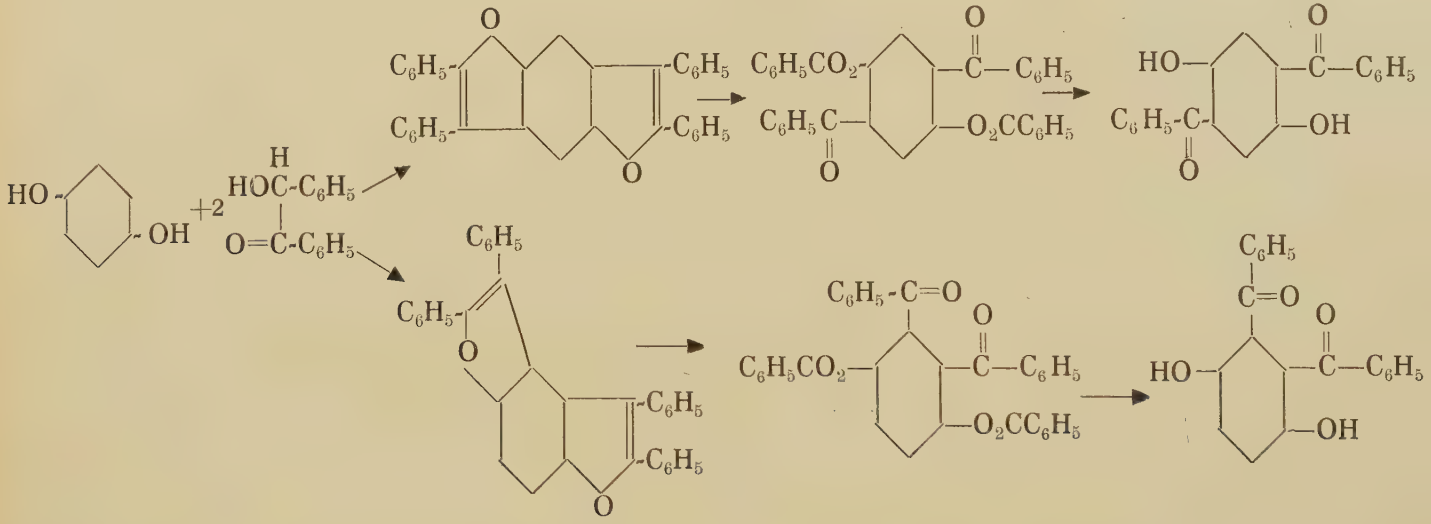
dem Schluß, daß es sich höchstwahrscheinlich um das 2,5-Dibenzoyl-chinon handle, dessen Entstehung durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser aus zwei Molekülen β-Benzoyl-acrylsäure gedacht werden kann:



Etwa 20 Jahre später gingen M. T. Bogert und H. P. Howells[5]) daran das 2,5-Dibenzoyl-chinon zu synthetisieren und festzustellen, ob es mit dem „Pechmann'schen Farbstoff" identisch sei oder nicht. Sie gingen dabei aus von dem oben erwähnten von O. Doebner und W. Wolf[1]) sowie O. Doebner[2]) dargestellten Dibenzoyl-hydrochinon, für das sie ohne eigentlichen Strukturbeweis, die Konstitution eines 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons annahmen. Durch Oxydation mit Eisessig, Natriumbichromat und Schwefelsäure erhielten sie ein Dibenzoyl-chinon das folglich das 2,5-Dibenzoyl-chinon sein sollte. Da die Eigenschaften dieses Chinons sich einwandfrei als verschieden erwiesen von denen des „Pechmann'schen Farbstoffs" sollte also die Formulierung desselben nach T. Kozniewski und L. Marchlewski[4]) unrichtig sein.

Im Jahre 1935 gelang es nun O. Dischendorfer[6]) durch oxydativen Abbau des durch Kondensation von Hydrochinon mit 2 Mol Benzoin entstandenen linearen, wie des dabei ebenfalls gebildeten angulären Parabenzo-tetraphenyl-difurfurans und die Verseifung der so gewonnenen Dibenzoyl-hydrochinon-dibenzoate 2 isomere Dibenzoyl-hydrochinone zu bekommen. Die zwei Benzoyl-Gruppen in den beiden Isomeren konnten nach deren Darstellung nur in 2,5- bzw. 2,3-Stellung sich befinden.

5) J. Amer. Soc. **52**, 837 (1930)
6) M. **66** (1935) 201



In einer zweiten gemeinsam mit A. Verdino durchgeführten Arbeit[7]) konnte O. Dischendorfer den hier nur durch Ausschluß geführten Strukturbeweis noch durch Synthesen vollständig sicherstellen. Die Oxydation des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons zum Chinon gelang Dischendorfer offenbar nicht und so fehlte immer noch der letzte Beweis, daß dem „Pechmann'schen Farbstoff" nicht die Struktur des 2,5-Dibenzoyl-chinons zukommt.

Diesen erbrachten erst R. Pummerer und E. Buchta[8]) durch Dehydrierung des von ihnen schon 1935 aus der Diacetylverbindung des Hydrochinon-2,5-dicarbonsäurechlorids und Benzol mittels Aluminiumchlorid dargestellten 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit Silberoxyd.*) Das Chinon bildete ockergelbe Blättchen und zeigte sich in seinen Eigenschaften durchaus abweichend vom „Pechmann'schen roten Farbstoff".

Somit waren also im Verlaufe der Untersuchungen über die Konstitution des „Pechmann'schen roten Farbstoffs" die drei isomeren Dibenzoyl-hydrochinone bekannt geworden. Von ihnen ist das schon am längsten bekannte 2,6-Dibenzoyl-hydrochinon am besten untersucht. Es ist davon das Dibenzoat, das Diacetat, ein Monomethyläther und dessen Acetat, der Dimethyläther und ein Monobromsubstitutionsprodukt bekannt. Vom 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon ist von O. Dischendorfer[6]) das Diacetat dargestellt worden, ferner ist das Dibenzoat und ein Dibromsubstitutionsprodukt beschrieben, die aber beide nicht vom 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon ausgehend gewonnen wurden. Vom 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon schließlich ist ein Kondensationsprodukt mit Hydrazin, das 1,4-Diphenyl-5,8-dioxy-phthalazin (O. Dischendorfer)[6]) bekannt, das den Beweis für die o-Stellung der Benzoyl-Gruppen in dieser Verbindung ergab.

Ditoluyl-hydrochinone waren bisher noch nicht bekannt.

---

7) M. **66** (1935) 255

8) B. **69**, 1018 (1936)

*) Es gelang in der vorliegenden Arbeit das 2,5-Dibenzoyl-chinon auch durch Einleiten von nitrosen Gasen in die heiße benzolische Lösung des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons in guter Ausbeute zu gewinnen. (s. Versuchsteil).

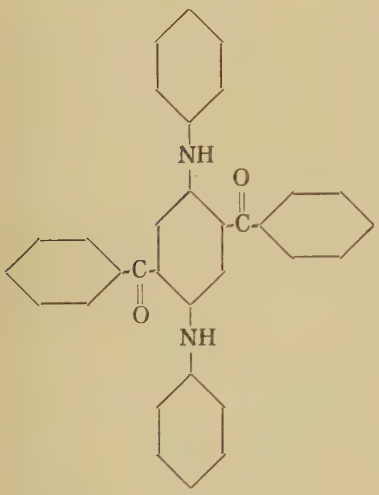
I. Teil.

Über 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon.

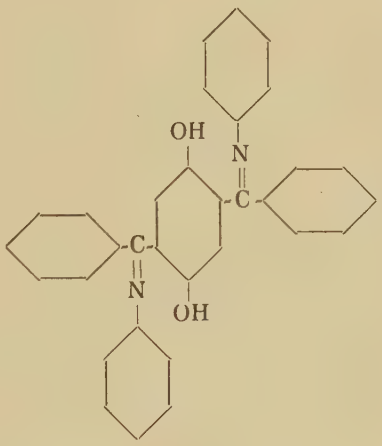
1. Über Kondensationsprodukte des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit Anilin, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin.

Das 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon zeigt sich auffallend reaktionsfähig gegenüber Anilin, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin.

So kondensiert es sich in heißem Eisessig mit 2 Mol. Anilin zu einer Verbindung der Formel I (oder Ia), orangerot gefärbten Kristallen, die bei 308—309° (im Kupferblock) schmelzen.



I



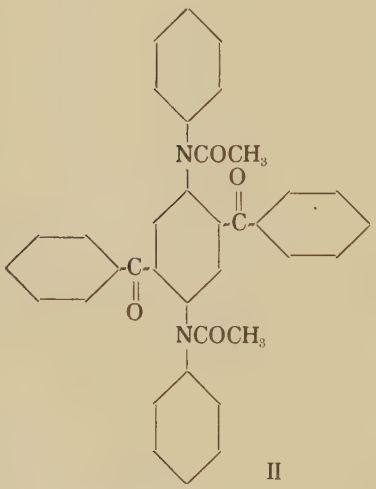
Ia

Allerdings ist das Kondensationsprodukt immer mit mehr oder weniger 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon verunreinigt und letzteres kristallisiert auch beim Stehenlassen aus der Mutterlauge aus. Offenbar handelt es sich bei der Umsetzung um eine Gleichgewichtsreaktion. Immerhin ist die Ausbeute ca. 68% d. Th.

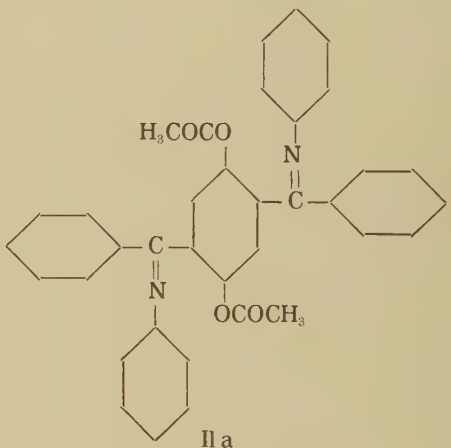
In wäßrigem Alkali, sowie zunächst auch in methylalkoholischem Kali ist dieses 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoylbenzol I (oder Dianil des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons Ia) unlöslich. Beim Kochen

mit alkoholischem Kali, sowie bei längerem Schütteln damit, auch schon bei Zimmertemperatur wird jedoch Anilin abgespalten, was sich an der Dunkelrotfärbung der Lösung zu erkennen gibt. Mit verdünnten Säuren kann daraus wieder 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon ausgefällt werden. Bei allzulanger Einwirkung des Alkalis tritt Zerstörung des ganzen Moleküls ein.

Mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Pyridin gibt das 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol (bzw. das Dianil des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons) ein hellgelb gefärbtes Diacetat II (oder II a) vom Schmelzpunkt 167°.



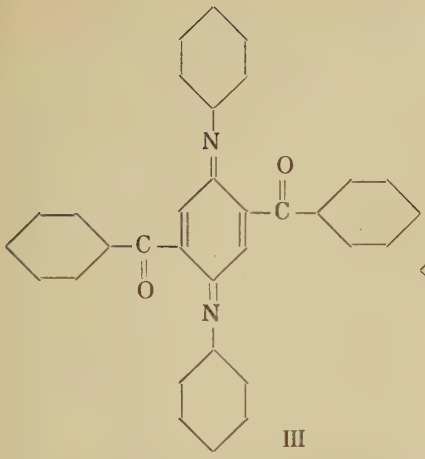
II



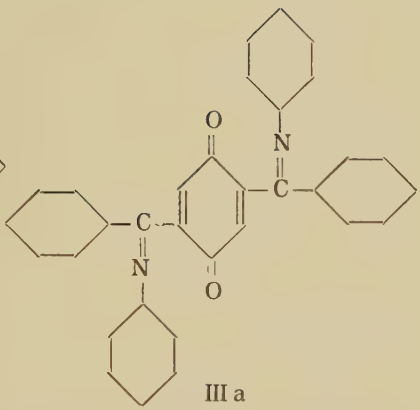
II a

Durch methylalkoholisches Kali wird es sofort zur Dianilidoverbindung (bzw. Dianil) gespalten, aus dem dann wie oben angegeben 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon zurückgebildet wird.

Durch Silberoxyd, wie auch durch Bleidioxyd, wenn auch in schlechterer Ausbeute, wird das 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol I (bzw. das Dianil des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons Ia) zum 2,5-Dibenzoyl-chinon-1,4-dianil III (bzw. dem Dianil des 2,5-Dibenzoyl-chinons IIIa) vom Schmelzpunkt 208° oxydiert.



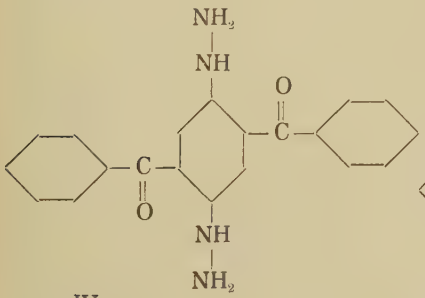
III



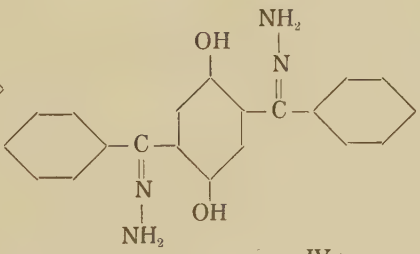
III a

Die Farbe des Dianils ist nicht einheitlich. Sie geht von Orangegelb bis zum intensivsten Rot. Auch aus dem gleichen Lösungsmittel kommen oft nebeneinander helle und tief gefärbte Kristalle, ohne daß man trotz zahlreicher Versuche bis jetzt irgendwelche Angaben machen könnte wovon das Auftreten des einen oder anderen Farbtons abhängt. Irgendwelches verschiedenes Verhalten der verschieden gefärbten Produkte konnte in keinem Fall beobachtet werden. Auch unter dem Mikroskop zeigen die orange und die rot gefärbten Kristalle nicht verschiedene Kristallformen. Das Auslöschen ist nicht einheitlich.

Noch besser als mit Anilin reagiert 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon mit Hydrazinhydrat, wobei man in guter Ausbeute (80% d. Th.) ein Kondensationsprodukt aus 2 Mol. Hydrazin und 1 Mol. 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon also ein 1,4-Dihydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol IV (bzw. Dihydrazon des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons IVa) bekommt.



IV

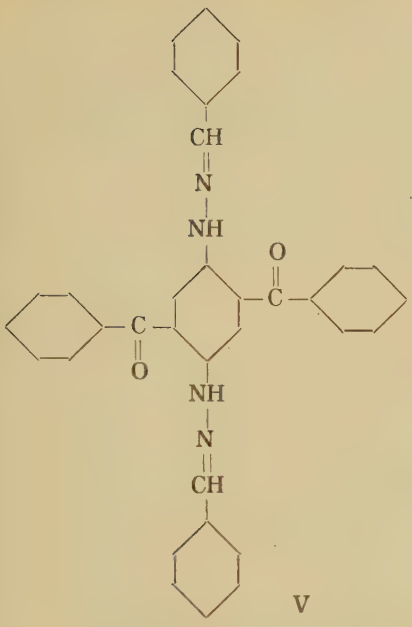


IV a

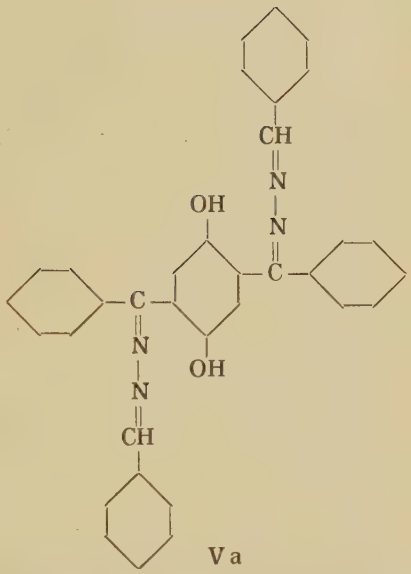
Es bildet gelbe in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Nadeln. In wäßrigem Alkali ist es unlöslich, in methylalkolischem Kali ist es bei längerem Schütteln, schneller beim Erwärmen mit bräunlicher Farbe etwas löslich. Bei längerer Einwirkung besonders in der Hitze, tritt offenbar vollständige Zerstörung des Moleküls ein. Eine Abspaltung von Hydrazin und Rückbildung des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons ähnlich wie bei Abspaltung von Anilin beim 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol I (bzw. der Verbindung Ia) konnte nicht beobachtet werden.

Die Dihydrazino-Verbindung (bzw. das Dihydrazon geht bei etwa 300° ohne vorher zu schmelzen unter Ammoniakabspaltung in einen dunkelroten nicht kristallisierten Körper über, der sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe löst und daraus durch Wasser in roten Flocken wieder ausgefällt werden kann. Er ist in fast allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin, Chinolin und Chloroform so gut wie unlöslich und kann auch aus letzteren, in denen sich auch nur eine geringe Menge löst, nur sehr schlecht und in keinem Fall in Kristallen zurückgewonnen werden. Infolgedessen wurde von einer näheren Untersuchung der Verbindung Abstand genommen.

Die beiden primären Amino-Gruppen im 1,4-Dihydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol IV (bzw. dem Dihydrazon IVa) lassen sich durch Benzaldehyd nachweisen, wobei man allerdings offenbar nur mit einem geringen Überschuß der berechneten Menge Benzaldehyd arbeiten darf, da bei der Verwendung von Benzaldehyd auch als Lösungsmittel immer Produkte entstanden, deren Kohlenstoff- und Stickstoffwerte 1—2% zu tief lagen. Mit nur wenig mehr als 2 Mol. des Aldehyds auf 1 Mol. der Hydrazin-Verbindung in Pyridin läßt sich aber das 1,4-Bis-benzalhydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol V (bzw. das Bis-benzal-hydrazon des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons V a) in orange gefärbten Kristallen vom Schmelzpunkt 275° gewinnen.

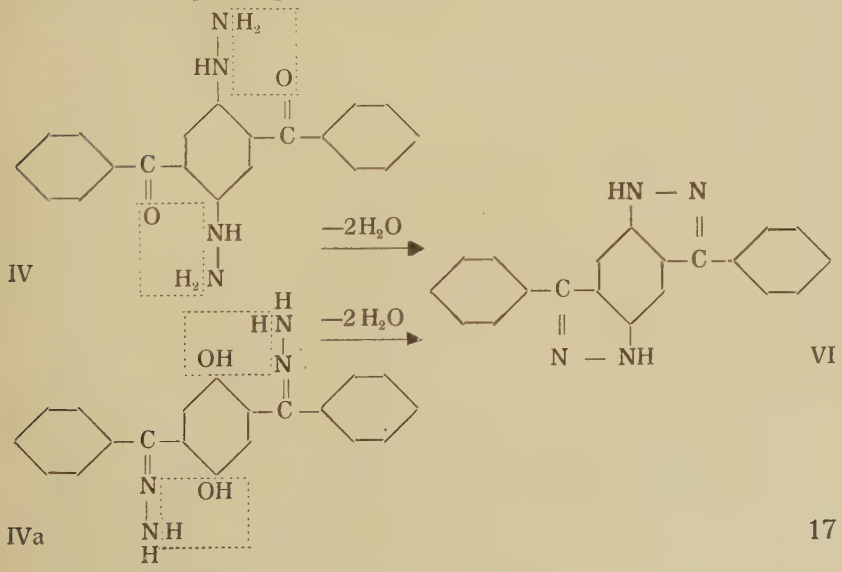


V



Va

Versuche von dem Hydrazinkondensationsprodukt des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons durch wasserabspaltende Mittel zu der bei Vorliegen der Konstitution IV und IVa möglichen Verbindung der Formel VI zu gelangen, blieben bisher ergebnislos. (Vgl. Ammoniakabspaltung S. 16, wobei ein roter Körper entsteht).

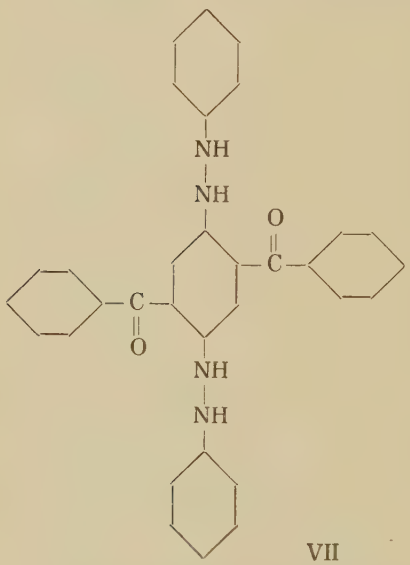


IV

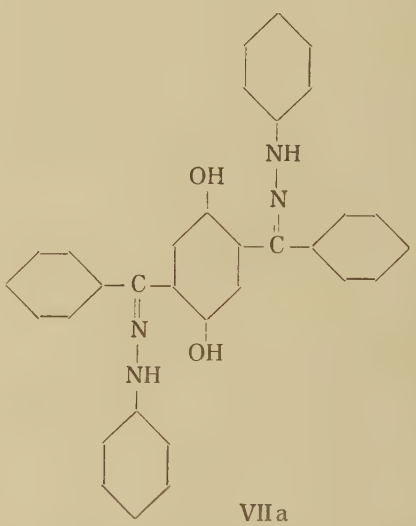
IVa

VI

Schließlich konnte noch ein gelb gefärbtes 1,4-Bis-phenylhydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol VII (bzw. das Bis-phenylhydrazon des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons VIIa) mit dem Schmelzpunkt 270—271° dargestellt werden, das in wäßrigem Alkali unlöslich ist und gegen methylalkoholisches Kali das gleiche Verhalten zeigt wie die Verbindung IV bzw. IV a.



VII



VIIa

Die Oxydation dieses Körpers mit Silberoxyd oder Bleidioxyd gelang nicht.

2. Konstitutionsermittlung der Kondensationsprodukte von 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon mit Anilin, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin.

Im Vorstehenden wurden für die gefundenen Verbindungen jeweils zwei in Betracht kommende Formeln angegeben, da grundsätzlich sowohl die phenolischen Hydroxylgruppen, wie die Carbonylgruppen mit Anilin und den Hydrazinen in Reaktion hätten treten können. Man konnte zunächst erwarten, daß das 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon mit Hydrazin und Phenylhydrazin die normalen Ketonreaktionen, also als Reaktionsprodukte ein Dihydrazon bzw. Bis-phenylhydrazon liefern würde. Es sind aber auch bei komplizierter gebauten Ketonen viele Fälle bekannt, wo die normalen Ketonreaktionen stark gehemmt sind bzw. ganz

ausbleiben. So ist ja schon Benzophenon im Vergleich zu aliphatischen Ketonen in seiner Reaktionsfähigkeit stark zurückgesetzt und di-o-substituierte Benzophenone wie z. B. o,o'-Dimethylbenzophenon gibt wohl noch die Oxim- nicht mehr aber die Bisulfitreaktion der Ketone. Hierbei nimmt man als Ursache für das Ausbleiben von Reaktionen sterische Hinderungen an. Andererseits kann auch die phenolische Hydroxylgruppe mit Hydrazinen reagieren. So entsteht auch aus Phenol und Hydrazinhydrat bei höherer Temperatur in geringer Menge Phenylhydrazin[9]) und bei Naphtholen verläuft die entsprechende Umsetzung noch glatter.

Was die Reaktion mit Anilin anbetrifft, so hat schon A. Calm[10]) aus Hydrochinon und Anilin allerdings bei ziemlich hohen Temperaturen im Rohr, besser noch unter Zusatz von wasserentziehenden Mitteln wie Chlorzink oder Chlorcalcium das Bis-phenyl-p-phenylendiamin erhalten, wie ja auch Phenol mit Chlorzinkanilin auf 250—260° erhitzt, Diphenylamin[11]) liefert. Ebensogut kann aber auch eine Umsetzung zwischen Anilin und Ketonen stattfinden, wovon schon die Entstehung von Benzophenon-anil aus Benzophenon und Anilin mit oder ohne Zusatz von wasserentziehenden Mitteln ein Beweis ist[12]).

Eine Kondensation von 1 Mol. 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon mit 4 Mol. der betreffenden Reagenzien konnte bei den angewandten gelinden Versuchs-Bedingungen nicht erreicht werden. Es scheint also, daß bei diesen Verhältnissen entweder die beiden OH-Gruppen oder die beiden CO-Gruppen mit Anilin, Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin reagieren können und es blieb zu untersuchen, welche dies nun seien.

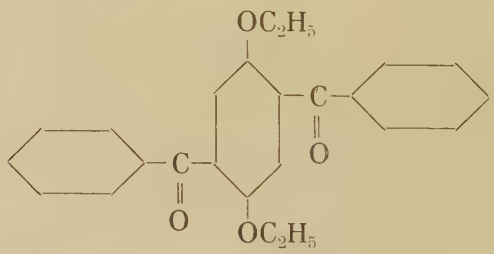
Die Unlöslichkeit der Reaktionsprodukte in wäßrigem Alkali sprach gegen das Vorhandensein von phenolischen Hydroxylgruppen in ihnen und somit für eine Umsetzung unter Austritt der Hydroxyle am mittleren Benzolkern und nicht des Sauerstoffs an den Carbonylgruppen. Immerhin mußte die Möglichkeit einer sterischen Hinderung der Reaktionsfähigkeit der phenolischen Hydroxylgruppen und damit Unlöslichkeit der verbindungen in Alkali durch die in der Nachbarschaft in das Molekül eingetretenen größeren Reste in Erwägung gezogen werden.

---

9) L. Hofmann, B. **31**, 2910 (1898)
10) B. **16**, 2786 (1883)
11) Merz, Weith, B. **13**, 1298 (1880)
12) Graebe, B. 32, 1680 (1899)
Reddelien, B. **42**, 4760 (1909)

Unter Voraussetzung der oben gemachten Annahme, daß unter den gelinden Versuchsbedingungen im 2,5-Dibenzoylhydrochinon entweder nur die Hydroxyl- oder nur die Carbonylgruppen mit Aminen und Hydrazinen reagieren können, wäre die Frage dann gelöst, wenn es gelang eine analoge Kondensation mit einem sekundären Amin, also z. B. Monomethylanilin oder Diphenylamin, bei denen also nur die OH-Gruppe als Kondensationspartner in Betracht kommen kann, durchzuführen. Leider gelang dies nicht, was einerseits als Stütze für die Möglichkeit der Umsetzung an den Carbonylgruppen gelten könnte, andererseits aber auch durch die größere Reaktionsträgheit der sekundären Amine im Vergleich zum Anilin bedingt sein kann.

Eine weitere Möglichkeit für einen Beweis der Stellung der Anilido, bzw. Hydrazino- und Phenylhydrazino-Reste am mittleren Benzolkern war die Umsetzung eines 2,5-Dibenzoylhydrochinon-diäthers mit Anilin, Hydrazin oder Phenylhydrazin. Entstand dabei unter Abspaltung von 2 Mol. Alkohol das gleiche Produkt wie bei der Umsetzung von 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon mit Anilin, Hydrazin oder Phenylhydrazin direkt, so mußten auch hier die eingetretenen Reste am Benzolkern sitzen, die Kondensation somit unter Austritt der Hydroxylgruppen stattgefunden haben. Zu diesem Zweck wurde der 2,5-Dibenzoyl-hydrochinondiäthyläther VIII dargestellt durch Einwirkung von Diäthylsulfat auf 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon in alkalischer Lösung. Er kristallisiert in schwach grünlich-gelben Blättchen oder Nadeln, die bei 169—170° schmelzen.

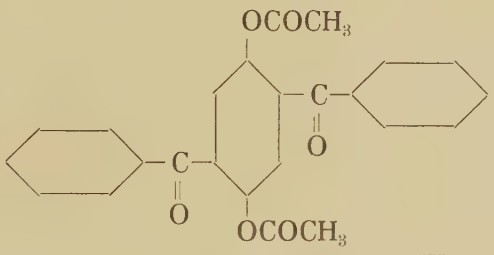


VIII

Da der Umsatz mit Anilin in Eisessig vorgenommen werden sollte, wurde der Äther zunächst auf sein Verhalten gegen Eisessig geprüft und erwies sich auch beim mehrstündigen Kochen gegen dieses Lösungsmittel als beständig, wurde allerdings dabei weiß (s. Versuchsteil). Die Versuche den Äther mit Anilin umzusetzen, scheiterten aber sowohl in Eisessig,

wie in Xylol wie auch mit Anilin allein ohne anderes Lösungsmittel. In allen Fällen wurde der 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-diäthyläther zurückgewonnen. Ebensowenig konnte ein Umsatz mit Hydrazinhydrat erreicht werden. Der Beweis war also auch so nicht geglückt. Immerhin war die Tatsache, daß bei Besetzung der Hydroxylgruppen mit einem Ätherrest keine Reaktion mit Anilin oder Hydrazin mehr eintritt ein Argument mehr für die Formeln I, II usw. gegenüber Ia, IIa usw. Denn es ist nicht einzusehen, warum eine an den Carbonylgruppen stattfindende Reaktion durch die Ätherbildung an den Hydroxylgruppen gehemmt werden sollte.

Schließlich war jedoch die Umsetzung des schon von O. Dischendorfer[6]) und auch von R. Pummerer und E. Buchta[8]) dargestellten weißen 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetats IX



IX

(Schmp. 209°) in Xylol mit Anilin von mehr Erfolg begleitet. Unter Abspaltung der Acetylgruppen entstand eine Verbindung, die sich mit dem aus 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon und Anilin erhaltenen, also wie nunmehr wohl angenommen werden muß, dem 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol I als identisch erwies.

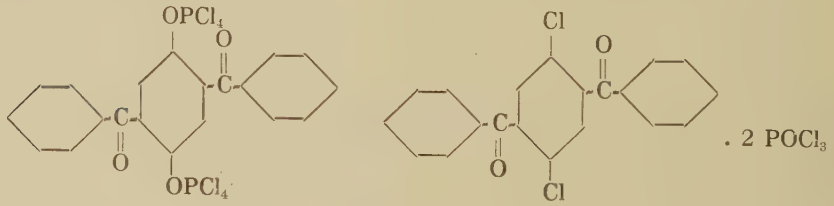
Das Anilin hat also hier die Acetylreste aus ihrer Stellung am mittleren Benzolkern verdrängt und dabei das gleiche Produkt geliefert, das auch bei der direkten Umsetzung von 2,5-Dibenzoylhydrochinon mit Anilin entsteht, es müssen also auch hier die Anilido-Reste am mittleren Benzolkern stehen, d. h. die Hydroxylgruppen und nicht die Carbonylgruppen müssen mit Anilin in Reaktion getreten sein, und man kann wohl mit Recht annehmen, daß dies auch bei der Umsetzung des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin der Fall ist.

Auffallend ist die verhältnismäßig große Leichtigkeit, mit der diese Reaktionen beim 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon vor sich gehen, wie bereits gesagt bei Temperaturen des siedenden Eisessigs, Hydrazinhydrats oder Xylols ohne wasserentziehende

Mittel, im Vergleich zu den entsprechenden oben angeführten Umsetzungen von anderen Verbindungen mit phenolischen OH-Gruppen, wo stets höhere Temperaturen, oft Arbeiten im Einschlußrohr und zur Erzielung annehmbarer Ausbeuten Zusatz von wasserentziehenden Mitteln nötig waren. Die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen gegen Anilin, Hydrazin und Phenylhydrazin ist also im Vergleich zu Phenol und Hydrochinon stark gesteigert.

3. Reaktion des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit Phosphorpentachlorid.

Ein Versuch die Hydroxylgruppen im 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon mittels Phosphorpentachlorid durch Chlor zu ersetzen oder mit einem Überschuß des Reagenzes vielleicht auch eine Reaktionsteilnahme der Carbonylgruppen zu erreichen, nahm einen anderen als den erwarteten Verlauf. Zunächst zeigte sich, daß bei der Verwendung von 2 Mol. oder einem großen Überschuß von Phosphorpentachlorid in Benzol als Lösungsmittel stets der gleiche weiße kristallisierte Körper entstand, in letzterem Falle jedoch in weitaus bester Ausbeute und mit größerer Reinheit des Rohprodukts. Die Elementaranalyse der bei 192—193° schmelzenden Verbindung, zeigte, daß Phosphor mit in das Molekül eingetreten war und der Verbindung vielleicht die Konstitution X oder Xa zukommen könnte.



X Xa

Die Chlor-, Phosphor- und Wasserstoffwerte würden dieser Formulierung entsprechen, die gefundenen Kohlenstoffwerte lagen allerdings durchwegs 0,6—1% zu hoch. Versuche zur Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung wurden nicht unternommen.

Mit Anilin in Eisessig gekocht, ergab die Verbindung das 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol (I).

II. Teil.

Über 2 isomere Ditoluyl-hydrochinone.

1. Auftreten von Isomeren bei der Darstellung des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons nach R. Pummerer und E. Buchta.

Schon bei der Darstellung des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons aus dem Diacetat des Hydrochinon-2,5-dicarbonsäurechlorids und Benzol nach Friedel und Crafts hatten R. Pummerer und E. Buchta*) einigemale statt des orangefarbenen bei 199° schmelzenden Dibenzoyl-hydrochinons ein mehr gelb gefärbtes Produkt erhalten, das um 182° schmolz und dieselben Analysenzahlen wie ersteres lieferte. Der Schmelpunkt 182° war allerdings sehr unscharf, sodaß es sich wohl um ein Isomerengemisch handelte. Da die Versuchsbedingungen in diesen Fällen genau die gleichen waren wie sonst und auch bei dem verwendeten Säurechlorid kein Unterschied festgestellt werden konnte von dem, welches zum normalen 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon (Schmp. 199°) geführt hatte, lag die Vermutung nahe, daß evtl. Verunreinigungen, vor allem vielleicht ein geringer Eisenchloridgehalt des angewandten Aluminiumchlorids den andersartigen Verlauf der Reaktion bedingt habe. Denn es ist bekannt, daß wasserfreies Eisenchlorid ähnlich wie wasserfreies Aluminiumchlorid wirken und manchmal die gleichen Umsetzungen, manchmal aber auch andersartige Reaktionen hervorrufen kann. So weiß man z. B., daß bei der Darstellung von Benzophenon aus Benzoylchlorid und Benzol ein Gehalt des Aluminiumchlorids an Eisenchlorid infolge unbekannter Nebenreaktionen eine nachteilige Wirkung auf die gewünschte Reaktion ausübt[13]), während andererseits bei mehreren Reaktionen vorteilhaft das im allgemeinen schwächer wirkende Eisenchlorid anstelle des Aluminiumchlorids angewandt wird, wie z. B. bei der Darstellung von α-Aroylanthrachinon[14]). In der vorliegenden Arbeit ausgeführte Versuche in dieser Richtung ergaben aber, daß bei der Reaktion des Diacetats des Hydrochinon-2,5-dicarbonsäurechlorids mit Benzol sogar ein größerer Eisenchloridgehalt des Aluminiumchlorids den normalen Verlauf der Ketonbildung nicht behindert. Ein Zusatz

*) Nicht veröffentlicht.

13) Ridell und Noller, Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 4365 (1930) (C. 1931, I, 249)

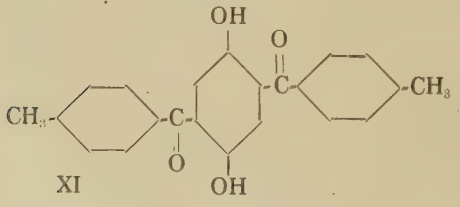
14) Scholl, B. **61**, 974 (1928); Scholl und Böttger, B. **64**, 1878, (1931)

von 2% ebenso wie ein solcher von 5% wasserfreiem Eisenchlorid zum Aluminiumchlorid war ohne jeden Einfluß. Weiterhin ergab sich, daß eine Synthese mit wasserfreiem Eisenchlorid anstelle von Aluminiumchlorid nicht möglich ist, und daß ferner das 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon in seiner benzolischen Lösung durch Kochen mit einer geringen Menge Eisenchlorid nicht verändert wird. Die Ursache für die Bildung des gelben niedriger schmelzenden Produkts ist also noch völlig ungeklärt. Auch konnte diese Verbindung späterhin auch mit dem gleichen Aluminiumchlorid nicht wieder erhalten werden.

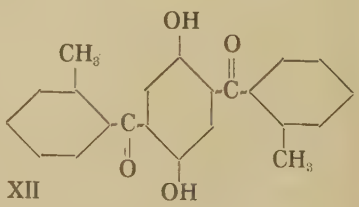
2. Auftreten von 2 Isomeren bei der Kondensation des Diacetats des Hydrochinon-2,5-dicarbonsäurechlorids mit Toluol nach Friedel und Crafts.

Nun traten bei der Darstellung des entsprechenden Ditoluyl-hydrochinons in analoger Weise aus dem Diacetat des Hydrochinon-2,5-dicarbonsäurechlorids und Toluol mit wasserfreiem Aluminiumchlorid wirklich 2 Isomere auf, die sich durch Farbe, Schmelzpunkt und Löslichkeit unterschieden. Ein gelber schwerer löslicher Körper machte etwa $^2/_3$ der Ausbeute aus und schmolz bei 244°, während das leichter lösliche orange gefärbte Isomere einen Schmelzpunkt von 182° zeigte. Die Trennung der beiden konnte auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit vorgenommen werden. In wäßrigem und methylalkoholischem Alkali sind beide mit tiefroter Farbe löslich, ebenso in konz. Schwefelsäure. Das Auftreten der beiden Isomeren war hier kein zufälliges und unberechenbares wie beim 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon. Die Darstellung wurde des öfteren wiederholt und jedesmal entstand die gelbe und die orange gefärbte Verbindung ungefähr in demselben Mengenverhältnis 2:1.

Wenn man auch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit hatte erwarten können, daß die Verknüpfung des Toluols mit dem Säurerest in p-Stellung erfolgen würde, so war trotzdem bei dem Auftreten der Isomerie die erste Vermutung natürlich die, daß es sich dabei um 2,5-Di-p-toluyl-hydrochinon XI und 2,5-Di-o-toluyl-hydrochinon XII handle.



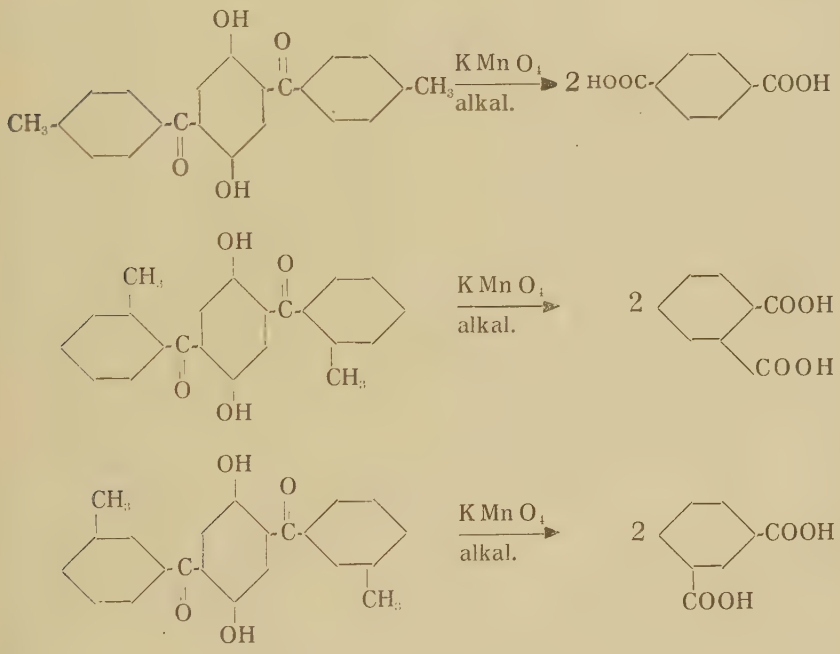
XI



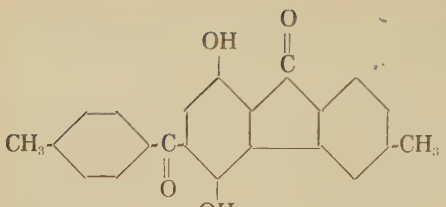
XII

3. Oxydativer Abbau beider Isomerer mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung.

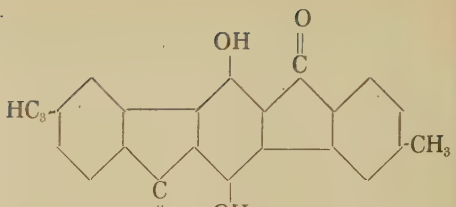
Das war leicht festzustellen; denn im ersten Fall mußte bei der alkalischen Oxydation mit Kaliumpermanganat Terephthalsäure im zweiten Fall Phthalsäure entstehen. Bei einer Verknüpfung in m-Stellung, die allerdings höchst unwahrscheinlich war, mußte sich dabei Isophthalsäure bilden.



Als Oxydationsprodukt konnte in beiden Fällen nur Terephthalsäure gefaßt werden, die zu ihrer besseren Charakterisierung jeweils noch in ihren Dimethylester übergeführt wurde. Die angeführte o-p-Isomeriemöglichkeit schien also damit auszuscheiden. Ebensowenig schien es nach diesem Ergebnis möglich, daß etwa unter Austritt von 2 oder 4 Wasserstoffatomen eine nochmalige Verknüpfung einer oder beider Toluylgruppen mit dem Hydrochinon-Kern unter Bildung von 5-Ringen (Formel XIII oder XIV) eingetreten war

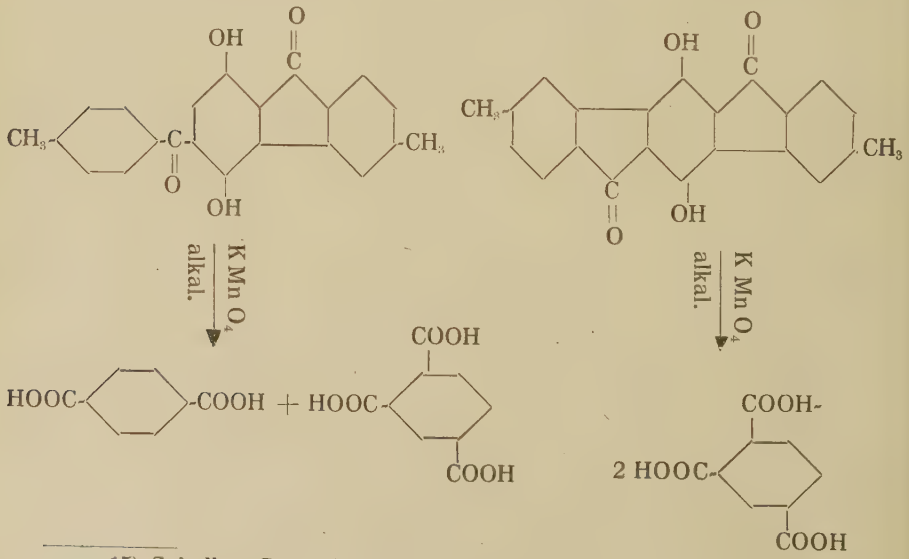


XIII



XIV

ähnlich wie z. B. bei der Bildung von Benzanthron aus Naphthylphenyl-keton und Aluminiumchlorid [15]), eine Möglichkeit, auf die schon O. Dischendorfer und A. Verdino [7]) beim 2,6-Dibenzoylhydrochinon entsprechend hinweisen. Der Verlust von 2 oder 4 Wasserstoffatomen würde sich bei dem immerhin ziemlich großen Molekül rein analytisch nicht so stark auswirken, daß man auf die Analyse allein hin diese Möglichkeit verwerfen könnte. Bei der alkalischen Oxydation mit Kaliumpermanganat wäre aber in diesem Falle nicht Terephthalsäure sondern bei zweifacher doppelter Verknüpfung eine Tricarbonsäure bei nur einseitiger doppelter Verknüpfung beide Säuren nebeneinander zu erwarten gewesen.



15) Scholl u. Seer, A. **394**, 143 (1912).

4. Nachweis der Hydroxylgruppen in den beiden Isomeren durch Acetylierung und Toluylierung.

Das Vorhandensein von 2 Hydroxylgruppen in den beiden Isomeren wurde durch Acetylierung und Toluylierung nachgewiesen. Das gelbe Isomere bildete ein weißes Diacetat vom Schmelzpunkt 202° und ein ebenfalls weißes Ditoluat vom Schmelzpunkt 213—214° (korr. 220—221°). Das niedriger schmelzende orange gefärbte Isomere lieferte ein weißes bei 149° schmelzendes Diacetat und ein weißes Ditoluat, das im Kupferblock mit abgekürztem Thermometer bei 203° zu sintern beginnt und bei 207° geschmolzen ist.

5. Molekulargewichtsbestimmung der beiden Isomeren.

Die Molekulargewichtsbestimmung (Ebulliosk. Mikro-Methode nach Rieche) ergab für beide Isomere das einfache Molekulargewicht. Damit war auch ausgeschlossen, daß in dem einen Isomeren etwa ein dimeres Produkt vorliegen könnte.

6. Annahme einer durch das Aluminiumchlorid bewirkten Wanderung einer Toluylgruppe.

Wenn wirklich beiden Isomeren die Struktur eines Di-p-toluyl-hydrochinons zukommt, so kann die Isomerie nur durch eine durch das Aluminiumchlorid bewirkte Wanderung der Toluylgruppen oder schon der -COCl-Gruppen im Säurechlorid zustande gekommen sein. Bei dem einen Isomeren müßte man also dann das 2,3- oder das 2,6-Di-p-toluyl-hydrochinon vor sich haben. Denn daß eines der beiden Isomeren die Toluylgruppen in 2,5-Stellung hat, dürfte doch mit großer Sicherheit angenommen werden. Solche Wanderungen und Umlagerungen unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid sind in großer Zahl bekannt. Man denke nur an die Fries'sche Verschiebung, wo Acylreste vom Sauerstoff an Kohlenstoff wandern, oder die Wanderung von Alkylresten besonders in aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten oder zahllose andere höchst unerwartete Isomerisationen[16]). Auch Wanderungen von direkt mit aromatischen Kernen verbundenen Acylgruppen durch das Aluminiumchlorid sind nicht unbekannt. So lagert sich z. B. das ms. Acetyl-anthracen in α- und β-Acetyl-anthracen um[17]). Auch die Entstehung von Pyranthron aus 3,10-Dibenzoyl-pyren

16) s. a. Kränzlein: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie; Verlag Chemie G.m.b.H. Berlin W 10 (1932).

17) I. G. Farbenindustrie A. G. DRP 492 247 Frdl. 16, 1195

kann nur durch die Wanderung eines Benzoylrestes von der 10- in die 8-Stellung beim Erhitzen mit Aluminiumchlorid erklärt werden [18]).

Um zunächst zu prüfen, ob das Diacetyl-hydrochinon 2,5-dicarbonsäurechlorid gegen Aluminiumchlorid beständig ist oder ob hier schon, wie oben bereits erwogen, eine Stellungsänderung der -COCl-Gruppen eintreten kann, wurde das Säurechlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid mehrere Stunden gekocht und erlitt dabei keinerlei Veränderung. Wie jedoch eine Umsetzung des Diacetyl-hydrochinon-2,5-dicarbonsäurechlorids mit Toluol in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel unter Verwendung nur eines kleinen Überschusses der berechneten Menge an Toluol zeigte, bildet sich in siedendem Schwefelkohlenstoff, also bei tieferer Temperatur nur das gelbe Isomere und zwar in schlechterer Ausbeute. Die Beständigkeit des Säurechlorids gegen Aluminiumchlorid in siedendem Schwefelkohlenstoff war also kein Beweis, daß nicht bei der Bildung der Isomeren in Toluol als Lösungsmittel doch schon die Wanderung der -COCl-Gruppen stattfindet. Die Prüfung des Säurechlorids auf sein Verhalten gegen Aluminiumchlorid in einem höher siedenden Lösungsmittel wurde nicht mehr ausgeführt. Eine Umwandlung des gelben Isomeren in das orangefarbene oder umgekehrt durch nachträgliche Behandlung mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff oder Toluol konnte nicht erreicht werden.

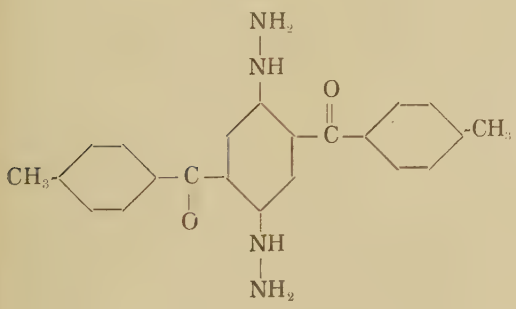
Die größere Wahrscheinlichkeit wurde der Wanderung in die 2,6-Stellung zugesprochen. Gegen ein 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinon sprach auch, daß die beiden Isomeren Ditoluylverbindungen in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe löslich sind, während Dischendorfer für die Lösungsfarbe seines 2,3-Dibenzoyl-hydrochinons in konz. Schwefelsäure tief blauviolett angibt. Die größere Ausbeute an gelbem Körper und die Tatsache, daß in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel also bei tieferer Temperatur nur das gelbe Isomere entstanden war, ließen es wahrscheinlich erscheinen, daß letzterem die Konstitution des 2,5-Di-p-toluyl-hydrochinons zukommt, das im normalen Verlauf der Ketonsynthese nach Friedel und Crafts ohne eine Wanderung entstanden ist. Irgendein Beweis dafür lag nicht vor. Der Farbe nach hätte man eher das gelbe Produkt für die 2,6-Verbindung halten können, da das 2,6-Dibenzoyl-hydrochinon gelb und das 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon orange gefärbt ist. Ein Vergleich der Lösungsfarben der beiden iso-

18) Vollmann, Becker, Corell und Streck, A. **531**, 41 (1937).

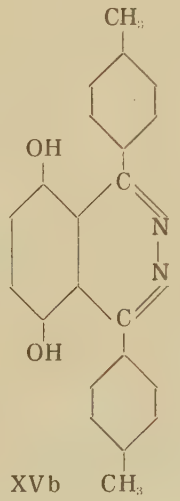
meren Ditoluyl-hydrochinone und der isomeren 2,5- und 2,6-Dibenzoyl-hydrochinone in Benzol ergab bei den beiden erstgenannten und dem 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon überhaupt keinen Unterschied, während die Lösung des 2,6-Dibenzoyl-hydrochinons eine mehr gelblich-grüne Färbung gegenüber dem mehr orangefarbenen Ton der drei anderen Verbindungen zeigte.

7. Reaktion der beiden Isomeren mit Hydrazinhydrat im Überschuß.

Mit großem Interesse wurde die Reaktion der beiden Ditoluyl-Verbindungen mit Hydrazinhydrat erwartet. Bei der 2,5-Verbindung war ein dem Hydrazinderivat des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons analoger Körper zu erwarten, bei dem also unter Austritt von 2 Mol. Wasser 2 Mol. Hydrazin in das Molekül eingetreten waren (XVa). Das 2,6-Dibenzoyl-hydrochinon hatte mit Hydrazinhydrat kein brauchbares Reaktionsprodukt geliefert. Folglich sollte man beim 2,6-Ditoluyl-hydrochinon ebenfalls kein Hydrazinderivat bekommen. Die 2,3-Verbindung schließlich sollte wie das 2,3 Dibenzoyl-hydrochinon von Dischendorfer mit 1 Mol. Hydrazinhydrat unter Austritt von 2 Mol. Wasser unter Bildung eines 1,4-Ditoluyl-5,8-di-oxyphthalazins (XVb) reagieren.



XV a



XV b

Die Analysenzahlen der entstandenen Verbindungen ließen keinen Zweifel darüber, daß sowohl das gelbe wie das orangefarbene Isomere mit je 2 Mol. Hydrazinhydrat reagiert hatte.

Das gelbe Isomere lieferte ein sehr blaß-gelbes, sehr schwer lösliches 1,4-Dihydrazino-ditoluyl-benzol, das bis 360° nicht geschmolzen war, sich dabei aber tiefrot gefärbt hatte. Nicht recht durchsichtig verlief die Reaktion beim orange gefärbten Ditoluyl-hydrochinon. Es entstand dabei ein gelb gefärbter ziemlich leicht löslicher Körper, der sich aus Benzol umkristallisieren ließ und bei 233° schmolz, später jedoch wieder fest wurde und sich tiefrot färbte, um dann von etwa 300° aufwärts sich zu zersetzen. Daneben erhielt man eine sehr blaß gelb gefärbte in Benzol nicht, wohl aber in o-Dichlorbenzol mit rotbrauner Farbe lösliche Verbindung, die von etwa 240° an sich zunächst langsam, dann schneller dunkelrot färbte und bis 360° nicht geschmolzen war. Die Analysenzahlen stimmten bei beiden auf ein Dihydrazino-di-toluyl-hydrochinon, wenn auch der Kohlenstoffwert bei der nicht schmelzenden Verbindung um etwa 0,6% zu tief lag (s. Versuchsteil). Dieser Tatbestand wurde nicht weiter studiert, da er für die Aufklärung der zur Diskussion stehenden Frage nichts beizutragen schien.

8. Verhalten der beiden Isomeren gegen Anilin.

Es wurde noch das Verhalten der Isomeren gegen Anilin geprüft. Denn 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon hatte mit Anilin, wie beschrieben, das 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol ergeben, 2,6-Dibenzoyl-hydrochinon war mit Anilin unter gleichen Bedingungen nicht in Reaktion zu bringen. Entsprechendes wäre also vielleicht auch bei den Homologen zu erwarten gewesen. Beide Ditoluyl-Verbindungen ergaben mit Eisessig und Anilin zwar tiefrote Lösungen, aus denen beim Erkalten aber kein Anilido-Körper sondern wieder das Ausgangsmaterial auskristallisierte. Dieser Tatsache wurde aber keine größere Bedeutung beigelegt, da ja auch beim 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon die Umsetzung nicht vollständig verlief oder umkehrbar war, so daß das Endprodukt immer mehr oder weniger 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon enthielt und auch die Versuche mit den Ditoluyl-hydrochinonen nicht wiederholt wurden um zu prüfen, ob durch irgendwelche Änderungen der Versuchsbedingungen vielleicht doch eine zu einer Dianilido-Verbindung führende Reaktion eintreten würde.

9. Darstellung des 2,6-Di-p-toluyl-hydrochinons.

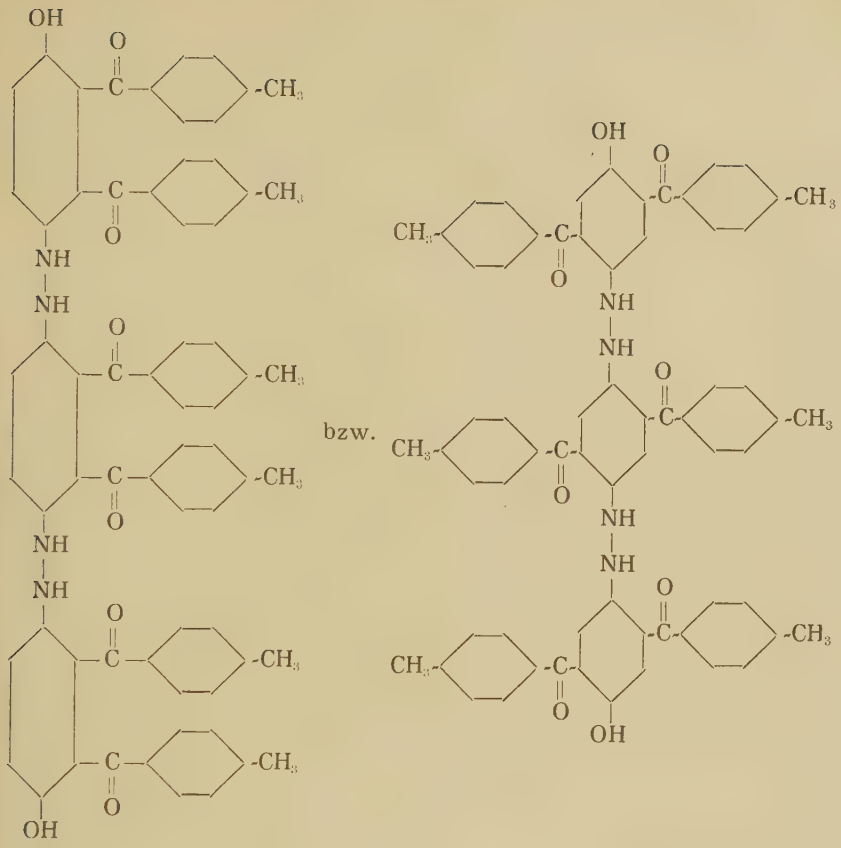
Es schien nach dem Versagen obiger Versuche zur Ermittlung der Stellung der Toluylgruppen jetzt unumgänglich den

in solchen Fällen meist am sichersten zum Ziel führenden Weg einzuschlagen, die Darstellung der beiden in Frage kommenden Verbindungen also des 2,6-Di-p-toluyl-hydrochinons und des 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinons auf einem solchen Wege, der ihre Struktur sicherstellt, und die Prüfung ihrer Identität mit den vorliegenden Körpern. Die Darstellung des 2,6-Di-p-toluyl-hydrochinons schien keine Schwierigkeiten zu machen, denn die Darstellungsmethode des homologen 2,6-Dibenzoyl-hydrochinons war ja schon seit langem [1]) bekannt und seitdem mehrfach, zuletzt von O. Dischendorfer und A. Verdino [7]) verbessert worden, wenn auch selbst bei letzteren die Ausbeute an reinem Produkt 12% der Theorie nicht überstieg. Es wurde also anstelle von Benzoylchlorid p-Toluylchlorid und anstelle von Hydrochinon-dibenzoat das aus Hydrochinon und p-Toluylchlorid gewonnene Hydrochinon-di-p-toluat verwendet und sonst die Synthese wie bei O. Dischendorfer und A. Verdino [7]) durchgeführt. Dabei konnte durch ziemlich mühsame Aufarbeitung und Reinigung durch Hochvakuumsublimation und Umkristallisieren aus Alkohol-Wasser und Benzol etwa 0,75—1 g analysenreines Produkt gewonnen werden. Eine Ausbeute anzugeben ist nicht möglich, da die Darstellung nur einmal durchgeführt worden war und dabei viel Material durch Reinigungsversuche verloren ging. Auf jeden Fall war sie außerordentlich schlecht. Der größte Teil war während der Umsetzung verharzt oder verkohlt. Die Analyse ergab die Werte eines Ditoluyl-hydrochinons. Die Verbindung schmilzt bei 156°, ist in wäßrigem und methylalkoholischem Alkali mit braunroter, in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe löslich und zeichnet sich durch große Löslichkeit in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln aus. Sie ist also mit keinem der beiden fraglichen Ditoluyl-hydrochinone identisch. Die Annahme, daß in dem bei 156° schmelzenden Körper tatsächlich ein 2,6-Di-p-toluyl-hydrochinon vorliegt, fußt natürlich in erster Linie auf der Analogie der Darstellungsweise zu der Darstellungsmethode des 2,6-Dibenzoyl-hydrochinons. Denn wegen der geringen Menge des erhaltenen Produkts, konnten leider nicht viel Versuche damit gemacht werden. Mit Hydrazinhydrat ergab es kein Derivat und verhält sich in dieser Hinsicht wie das 2,6-Dibenzoyl-hydrochinon, bei dem dies auch nicht gelungen war. Die nach der ebulliosk. Mikro-Methode nach Rieche durchgeführte Molekulargewichtsbestimmung ergab das einfache Molekulargewicht. Die alkalische Oxydation mit Kaliumpermanganat konnte bedauerlicherweise wegen Materialmangels nicht durchgeführt werden, sodaß man also nicht mit

absoluter Sicherheit die Identität des vorliegenden Produkts mit einem 2,6-Di-p-toluyl-hydrochinon beweisen konnte. Ein Versuch die Reaktion des p-Toluylchlorids mit Hydrochinonditoluat in Nitrobenzol als Verdünnungsmittel auszuführen, um so vielleicht zu besserer Ausbeute zu gelangen, mißglückte vollkommen, indem die ganze Masse verharzte und man aus ihr überhaupt nichts Brauchbares mehr isolieren konnte.

10. Reaktion der beiden Isomeren und des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Ditoluyl- (bzw. Dibenzoyl)-hydrochinon in Alkokol als Lösungsmittel.

So gewann die Stellung der Toluylgruppen in einem der beiden Isomeren in 2,3-Stellung immer mehr an Wahrscheinlichkeit. Was besonders dagegen sprach, war neben der roten Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure vor allem die Tatsache, daß man mit Hydrazinhydrat kein dem von O. Dischendorfer beim 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon mit Hydrazinhydrat erhaltenen Produkt entsprechendes 1,4-Ditoluyl-5,8-dioxy-phthalazin XVb erhalten hatte. Nun hatte aber O. Dischendorfer bei der Darstellung seines Azins in alkoholischer Lösung unter Zusatz nur einiger Tropfen Hydrazinhydrats gearbeitet und die Dihydrazino-Verbindungen der beiden Ditoluyl-hydrochinone waren in Hydrazinhydratsuspension also in einem beliebigen Überschuß an Hydrazin entstanden. Um vergleichen zu können mußte man auch hier die von O. Dischendorfer angewandten Bedingungen einhalten. Zu dem Zweck wurde zunächst das orangefarbene Isomere in alkoholischer Lösung mit wenig mehr als 1 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Ditoluyl-hydrochinon gekocht. Aus der alkoholischen Lösung schied sich zunächst beim Erkalten unverändertes Ditoluyl-hydrochinon wieder aus. Ließ man aber die Lösung auf dem siedenden Wasserbad bis zur Trockne eindampfen, so entstand ein intensiv rot gefärbter in wäßriger 15 proz. Natronlauge unlöslicher Körper, dessen Analysenwerte einigermaßen auf eine Verbindung aus 3 Mol. Ditoluyl-hydrochinon und 2 Mol. Hydrazin unter Abspaltung von 4 Mol. Wasser (Formel XVI) stimmte.



XVI

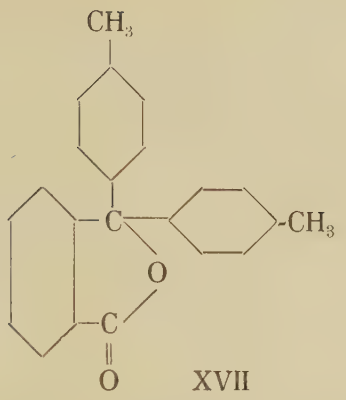
Dieses Formelbild ist jedoch nur nach dem Ergebnis der Analyse einstweilen aufgestellt und in keiner Weise bewiesen oder auch nur wahrscheinlich gemacht, da ja die Unlöslichkeit in wäßrigem Alkali gegen das Vorhandensein von phenolischen OH-Gruppen und die überaus große Löslichkeit in fast allen organischen Lösungsmitteln eigentlich gegen ein solch großes Molekül sprechen. Da sowohl das gelbe Isomere wie das 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon sich ganz entsprechend verhalten, wurde der Reaktion keine weitere Beachtung geschenkt.

11. Zwei Möglichkeiten zur Synthese des 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinons.

Es wurde nunmehr ein Weg gesucht, das 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinon synthetisch darzustellen. Die eingangs erwähnte Dischendorfer'sche Methode zur Darstellung des 2,3-Dibenzoyl-hydrochinons durch Aufarbeiten des als Nebenprodukt bei der Kondensation von Hydrochinon mit Benzoin entstandenen angulären p-Benzo-tetraphenyl-difurfurans[6]) schien wegen der schwierigen Trennung des angulären vom linearen Produkt als zu zeitraubend. Daher wurde versucht von der Hydrochinon-2,3-dicarbonsäure ausgehend einen Weg zur Gewinnung des 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinons zu finden. Es wurden dabei zwei Möglichkeiten ins Auge gefaßt aber nicht mehr durchgeführt.

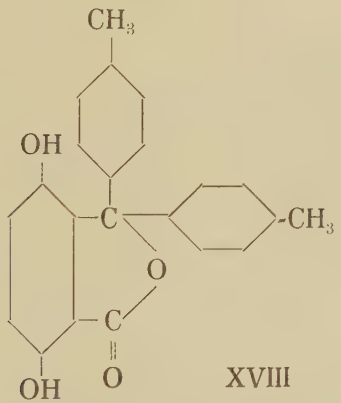
Die Hydrochinon-2,3-dicarbonsäure (p-Dioxyphthalsäure) ist schon 1906 von J. Thiele und F. Günther[19]) durch Verseifen des von J. Thiele und J. Meisenheimer[20]) durch Einwirkung von nascierender Blausäure auf p-Benzochinon dargestellten 2,3-Dicyan-hydrochinons gewonnen worden. Diese Methode wurde 1921 von B. Helferich[21]) etwas modifiziert und verbessert. Das Verfahren, das R. Pummerer und E. Buchta[8]) von der Hydrochinon-2,5-dicarbonsäure zum 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon geführt hatte, konnte nicht ohne weiteres auf die 2,3-Verbindung übertragen werden. Denn wie schon J. Thiele und F. Günther gezeigt hatten, bildet sich bei der Acetylierung der Hydroxylgruppen mit Essigsäureanhydrid nicht das Diacetat der Hydrochinon-2,3-dicarbonsäure, sondern das Diacetat von deren Anhydrid, wie ja auch nicht anders zu erwarten war. Mit Phosphorpentachlorid sollte man daraus zwar das symmetrische Säurechlorid erhalten, wenn man annimmt, daß sich das p-Diacetoxy-phthalsäureanhydrid gegen Phosphorpentachlorid entsprechend verhält wie das Phthalsäureanhydrid bzw. die Phthalsäure selbst[22]). Das symmetrische Phthalsäurechlorid wird aber durch Aluminiumchlorid in das asymmetrische Phthalylchlorid übergeführt[23]) und liefert mit Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid das 3,3-Di-p-tolyl-phthalid XVII[24]).

19) A. **349**, 59 (1906).
20) B. **33**, 675 (1900).
21) B. **54**, 156 (1921).
22) Scheiber, A. **389**, 121 (1912); Scheiber, Knothe B. 45, 2252 (1912); Ott A. **392**, 245 (1912) u. O. Auwers, Schmidt, B. **46**, 457 (1913)
23) Ott, A. **392**, 255 (1912) u. Scheiber, B. **46**, 2368 (1913)
24) Limprecht, A. **299**, 287 (1898)



XVII

Es ist anzunehmen, daß die p-Dioxyphthalsäure das gleiche Verhalten zeigt und in diesem Fall ein p-Dioxy-di-p-tolyl-phthalid XVIII bilden würde.

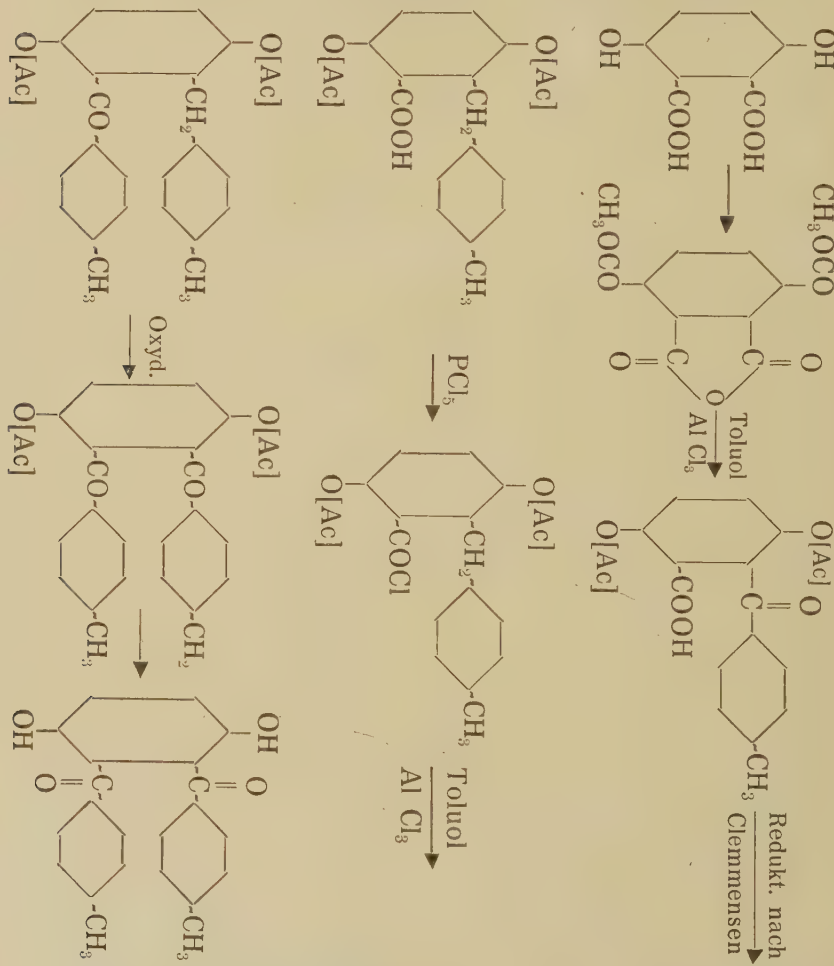


XVIII

Eine solche Konstitution kann aber keinem der beiden fraglichen Isomeren zukommen, da ja beide bei der Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösnng Terephthalsäure ergeben hatten.

Vielleicht wäre es indessen möglich auf dem im nachstehenden Schema aufgezeigten Weg durch eine schrittweise Einführung der Tolylreste und Reduktion der einen Carbonylgruppe zu einem 1,4-Dioxy- (bzw. Diacetoxy)-2-p-methyl-benzyl-3-toluyl-benzol zu gelangen, aus dem man dann durch Oxydation der CH_2-Gruppe (und, sofern diese noch vorhanden, Abspaltung der Acetylreste) zum 2,3-Ditoluyl-hydrochinon unter Vermeidung

der Phthalidbildung kommen könnte. Die Einführung des ersten Tolylrestes sollte leicht aus dem 1,4-Diacetoxy-phthalsäureanhydrid durch Einwirkung von Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid zu erreichen sein, ebenso wie aus Phthalsäureanhydrid und Toluol in Gegenwart von Aluminiumchlorid die p-Toluyl-o-benzoesäure[25]) (neben etwas Ditolylphthalid) entsteht.



Nur ist dabei zweifelhaft, ja sogar unwahrscheinlich, daß die Acetylgruppen alle diese Operationen überstehen. Wenn

25) Limprecht A. **299**, 300 (1898)

dies nicht der Fall wäre, müßten die OH-Gruppen jeweils wieder neu geschützt werden, wobei die Verwendung von Essigsäureanhydrid bei der Stufe, die noch eine freie Carboxylgruppe enthält, die Gefahr einer Bildung eines gemischten Säureanhydrids besteht. Einfach ist dieser Weg also auch nicht, ganz abgesehen davon, daß die Darstellung einer Verbindung in Gegenwart von Aluminiumchlorid wegen der mannigfaltigen und noch recht unberechenbaren Wirkungen des Aluminiumchlorids niemals günstig ist, wenn die Synthese ein Beweis für die Konstitution der Verbindung sein soll.

Ein zweiter vielleicht besserer Weg wäre die Einwirkung von p-Tolyl-magnesiumbromid auf das symmetrische p-Diacetoxy-phthalsäurechlorid.

12. Fortsetzung der Untersuchungen in der Doktorarbeit von E. Singer.

Mittlerweile ist es R. Pummerer und E. Singer[26]) gelungen, auf einem der Dischendorfer'schen Methode zur Darstellung des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons entsprechenden Wege durch Kondensation von Hydrochinon mit 2 Mol. 4,4'Dimethylbenzoin zum lin. p-Benzo-tetra-p-tolyl-difurfuran und von diesem durch oxydativen Abbau zum Ditoluat des 2,5-Di-p-toluylhydrochinons zu kommen, das sich mit dem aus dem gelben Di-p-toluyl-hydrochinon gewonnenen Di-p-toluat als identisch erwies. Schmp. 221° (im Kupferblock mit abgekürztem Thermometer); Mischschmp. 220,5° (im Kupferblock mit abgekürztem Thermometer). Damit war bewiesen, daß im gelben Isomeren tatsächlich das 2,5-Di-p-toluyl-hydrochinon vorliegt. In der gleichen Arbeit wird nun versucht, das bei der Kondensation von 4,4'-Dimethylbenzoin mit Hydrochinon ebenfalls gebildete anguläre p-Benzo-tetra-p-tolyl-difurfuran zum Di-p-toluat des 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinons aufzuarbeiten und dieses auf Identität mit dem Di-p-toluat des orangefarbenen Isomeren zu prüfen. Wenn diese allerdings sehr mühsame und langwierige Aufarbeitung gelänge, wäre damit die Frage, ob im orangefarbenen Isomeren das 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinon vorliegt oder nicht, entschieden.

---

26) Diss. E. Singer, Erlangen, wahrscheinlich 1940 erscheinend.

Zusammenfassung.

Im 1. Teil der Arbeit wurden Kondensationsprodukte des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit je 2 Mol. Anilin, Hydrazin und Phenylhydrazin dargestellt und beschrieben und weiterhin bewiesen, daß hierbei der Wasseraustritt nicht an den Carbonylgruppen sondern an den Hydroxylgruppen stattfindet. Ferner wurde ein Reaktionsprodukt des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit Phosphorpentachlorid gewonnen.

Im 2. Teil der Arbeit wurden durch Kondensation von Diacetyl-hydrochinon-2,5-dicarbonsäurechlorid mit Toluol nach Friedel und Crafts zwei isomere Verbindungen gewonnen, für die nach Analyse, nach dem Ergebnis des alkalischen Abbaus mit Kaliumpermanganat und Nachweis der beiden Hydroxylgruppen nur die Struktur eines Di-p-toluyl-hydrochinons in Frage zu kommen schien. Es wurde daher eine Wanderung einer Toluylgruppe aus der p- in die o- oder m-Stellung durch das Aluminiumchlorid als wahrscheinlich angenommen, also die Identität eines der beiden Isomeren mit 2,6- oder 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinon. Durch Nichtidentität der beiden Isomeren mit einem durch Synthese dargestellten 2,6-Di-p-toluyl-hydrochinon, bei dem die Stellung der Toluylgruppen allerdings vorwiegend nur auf die Analogie der Darstellung zu der des 2,6-Dibenzoyl-hydrochinons von O. Dischendorfer gegründet war, wurde die Wanderung einer der beiden Toluylgruppen in die o-Stellung wahrscheinlich gemacht. Zwei mögliche Wege zur Darstellung eines 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinons wurden angegeben aber nicht mehr durchgeführt.

Die Versuche zur Aufklärung der Konstitution der beiden Isomeren werden in der Doktorarbeit von E. Singer fortgeführt und haben bereits den Erweis erbracht, daß im gelben Isomeren das 2,5-Di-p-toluyl-hydrochinon vorliegt. In dieser Arbeit soll auch auf einem der Dischendorfer'schen Methode zur Darstellung des 2,3-Dibenzoyl-hydrochinons analogen Wege das 2,3-Di-p-toluyl-hydrochinon bzw. dessen Di-p-toluat gewonnen und seine Identität mit dem orangefarbenen Isomeren bzw. dessen Di-p-toluat geprüft werden.

B. Beschreibung der Versuche.

I. Teil.

1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol (I).

2 g 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon wurden in 30 ccm Eisessig mit 10 g Anilin versetzt und unter Rückfluß $^1/_2$ Stunde lang im Sieden gehalten. Die Reaktionsmischung färbte sich sehr schnell dunkelrot und schon nach etwa 5 Minuten war eine allmähliche Ausscheidung von Kristallen zu bemerken. Nach dem Erkalten wurde sofort abfiltriert und mit Äther gut nachgewaschen. Der Äther soll dabei farblos ablaufen und eine Probe der ausgeschiedenen Masse darf Natronlauge nicht mehr rot färben, sondern muß ungelöst bleiben. Das ausgefallene 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol war aber immer mit etwas 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon verunreinigt, das jedoch beim Auswaschen mit Äther, in dem letzteres leicht, die Dianilido-Verbindung sehr schwer löslich ist, entfernt werden konnte. Ausbeute an Rohprodukt 2 g (= 68% der Th.). Aus der Mutterlauge schied sich beim Stehen 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon aus.

Das 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol bildet nach dem Umkristallisieren aus o-Dichlorbenzol dunkelorangerote Kristalle, die im Kupferblock bei 308—309°*) schmelzen (von etwa 270° an dunkelfärben).

4,790 mg Sbst.	14,384 mg CO_2	2,231 mg H_2O	
4,390 mg Sbst.	0,235 ccm N (28°, 742 mm)		
$C_{32}H_{24}O_2N_2$ (468,53)	Ber. C 82,03	H 5,16	N 5,98
	Gef. C 81,90	H 5,21	N 5,93

Das 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol ist sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, mäßig löslich in Benzol und Eisessig, verhältnismäßig leicht löslich in heißem o-Dichlorbenzol. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit oranger Farbe.

*) Sämtliche Schmelzpunkte, bei denen nichts anderes angegeben ist, sind unkorrigiert.

Diacetylverbindung des 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzols. (II)

2 g 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Pyridin $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Dianilido-Verbindung ging beim Erhitzen zunächst mit rotbrauner Farbe in Lösung, die aber nach einigen Minuten in Gelb übergegangen war. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in kaltes Wasser eingegossen. Dabei entstand ein hellgelber Niederschlag, der nach dem Abfiltrieren und Nachwaschen mit Wasser aus Alkohol umkristallisiert wurde. Gelbliche Kristalle. Schmp. 167°. Ausbeute an gereinigtem Produkt 1,8 g (= 76% d. Th.).

4,743 mg Sbst. 13,586 mg CO_2 2,200 mg H_2O
5,596 mg Sbst. 0,258 ccm N (24°, 730 mm)
$C_{36}H_{28}O_4N_2$ (552,60) Ber. C 78,24 H 5,11 N 5,07
Gef. C 78,12 H 5,19 N 5,09

Die Diacetylverbindung ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit dunkelgelber Farbe.

Oxydation des 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzols zum 2,5-Dibenzoyl-chinon-1,4-dianil (III).

a) Oxydation mit Silberoxyd: 1 g 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol wurden in 70 ccm Chlorbenzol mit 1,5 g (etwa das 3fache der theoretisch benötigten Menge) frisch dargestelltem Silberoxyd 3 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß am Rückflußkühler im Sieden gehalten. Nach einiger Zeit konnte man an der Kolbenwand die allmähliche Abscheidung eines Silberspiegels beobachten. Es wurde heiß abfiltriert und das Filtrat mit Petroläther versetzt, wobei sich ein braunroter Niederschlag bildete. Ausbeute an Rohprodukt: 0,8—0,9 g (= 80—90% d. Th.). Zum Umkristallisieren konnte o-Dichlorbenzol oder Toluol verwendet werden. Nachwaschen mit Äther. Man erhielt so orange bis rot gefärbte Kristalle vom Schmelzpunkt 208° (beim Eingehen in ein auf 200° vorgewärmtes Bad). Auf die nicht einheitliche Farbe der Kristalle wurde schon im theoretischen Teil eingegangen).

Auskochen des Silberoxydschlamms mit Chlorbenzol ergab kein Dianil mehr.

4,448 mg Sbst. 13,380 mg CO_2 1,947 mg H_2O
4,788 mg Sbst. 0,259 ccm N (24°, 738 mm)
$C_{32}H_{22}O_2N_2$ (466,52) Ber. C 82,38 H 4,75 N 6,01
Gef. C 82,04 H 4,90 N 6,04

b) Oxydation mit Bleidioxyd: 1 g 1,4-Dianilido-2,5-dibenzoyl-benzol wurde in 70 ccm Chlorbenzol mit 3 g Bleidioxyd (etwa das 6fache der theoretisch benötigten Menge) unter Feuchtigkeitsausschluß 3 Stunden am Rückflußkühler im Sieden gehalten und heiß abfiltriert. Nach dem Erkalten und Stehen über Nacht schieden sich 0,2 g orangerote bis rote Kristalle aus. Aus der Mutterlauge konnten mit Petroläther noch 0,4 g Dianil ausgefällt werden. Gesamtausbeute an Rohprodukt 0,6 g (= 60% d. Th.). Nach dem Umkristallisieren aus Toluol lag der Schmelzpunkt bei 208° (beim Eingehen in ein auf 200° vorgewärmtes Bad).

4,054 mg Sbst.	12,193 mg CO_2	1,731 mg H_2O
4,474 mg Sbst.	0,250 ccm N (21°, 732 mm)	
$C_{32}H_{22}O_2N_2$ (466,52)	Ber. C 82,38	H 4,75 N 6,01
	Gef. C 82,03	H 4,78 N 6,12

Das 2,5-Dibenzoyl-chinon-1,4-dianil ist leicht löslich in Pyridin und Chloroform schon in der Kälte, weiterhin in heißem Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, o-Dichlorbenzol, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Petroläther. In wäßrigem Alkali bleibt es ungelöst.

1,4-Dihydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol (IV).

4 g 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon wurden in 50 ccm Hydrazinhydrat 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Substanz blieb zum größten Teil ungelöst, die orangegelbe Farbe des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons ging jedoch sehr bald in Gelb über. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther nachgewaschen. Ausbeute an Rohprodukt 3,5 g (= 80% d. Th.). Zum Umkristallisieren eignen sich o-Dichlorbenzol und Pyridin. Dabei ist verhältnismäßig viel Lösungsmittel nötig. Lange gelbe Nadeln. Die Verbindung schmilzt nicht, sondern geht bei etwa 300° unter Ammoniakabspaltung in einen dunkelroten Körper über (s. theoretischer Teil).

4,940 mg Sbst.	12,503 mg CO_2	2,301 mg H_2O
3,043 mg Sbst.	0,436 ccm N (23°, 734 mm)	
$C_{20}H_{18}O_2N_4$ (346,37)	Ber. C 69,34	H 5,24 N 16,18
	Gef. C 69,03	H 5,21 N 16,03

Das 1,4-Dihydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol ist in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schwer löslich, ver-

hältnismäßig leicht löslich in heißem o-Dichlorbenzol und heißem Pyridin. In wäßrigem Alkali ist es unlöslich. Konz. Schwefelsäure löst es mit ponceauroter Farbe, die auch beim längeren Stehen an der Luft sich nicht verändert.

1,4-Bis-benzalhydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol (V).

2 g 1,4-Dihydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol wurden in 35 ccm Pyridin mit 1,5 g frisch destillierten Benzaldehyd (1,2 g wären 2 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. 1,4-Dihydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol) $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Aus der orangeroten Lösung schieden sich nach dem Erkalten 1,4 g orange gefärbte Kristalle aus, die aus Xylol umkristallisiert werden konnten und bei 275° im Kupferblock schmolzen (unmittelbar nach dem Schmelzen trat Zersetzung unter Gasentwicklung ein.) Aus der Pyridinlösung konnten durch Ausfällen mit Petroläther noch 0,4 g 1,4-Bisbenzalhydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol gewonnen werden. Also Gesamtausbeute an Rohprodukt 1,8 g (= 60% d. Th.)

4,797 mg Sbst. 13,774 mg CO_2 2,120 mg H_2O
3,625 mg Sbst. 0,360 ccm N (21°, 732 mm)

$C_{34}H_{26}O_2N_4$ (522,58) Ber. C 78,14 H 5,01 N 10,72
Gef. C 78,31 H 4,95 N 10,89

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig und Äther, gut löslich in heißem Benzol, heißem Xylol und heißem o-Dichlorbenzol. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefroter Farbe. In wäßrigem Alkali ist sie unlöslich.

1,4-Bis-phenylhydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol (VII).

2 g Dibenzoyl-hydrochinon wurden in 20 ccm Xylol mit 10 g frisch destilliertem Phenylhydrazin 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Aus der orangegelben Lösung schieden sich beim Erkalten allmählich kanariengelbe Kristalle ab. Ausbeute an Rohprodukt 2,1 g (= 67% d. Th.). Umkristallisieren aus o-Dichlorbenzol. Schmp. 270—271° (nach vorher einsetzender Dunkelfärbung.)

4,466 mg Sbst. 12,683 mg CO_2 2,107 mg H_2O
3,608 mg Sbst. 0,353 ccm N (735 mm, 20°)

$C_{32}H_{26}O_2N_4$ (498,56) Ber. C 77,11 H 5,22 N 11,24
Gef. C 77,45 H 5,28 N 11,00

1,4-Bis-phenylhydrazino-2,5-dibenzoyl-benzol ist mäßig löslich in Äther und Alkohol, verhältnismäßig leicht löslich in Benzol, heißem Eisessig, heißem o-Dichlorbenzol und heißem Toluol. In wäßrigem Alkali ist es unlöslich. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit braunroter Farbe, die beim Stehen an der Luft ziemlich rasch in Braun übergeht.

Reaktionsprodukt des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit Phosphorpentachlorid (X bzw. Xa).

Etwas 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon wurde im Reagenzglas in Benzol in der Hitze gelöst und mit einem Überschuß an Phosphorpentachlorid versetzt (Aufschäumen!). Es wurde nur solange weiter erhitzt, bis die orangegelbe Farbe der Lösung nach Hellgelb umgeschlagen war, was sehr bald eintrat, und dann sofort heiß abfiltriert. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten langsam weiße Kristalle ab, die aus Benzol umkristallisiert und mit Äther nachgewaschen wurden. So konnte im ganzen aus 2 g 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon 2,9 g (= 70% d. Th.) Rohprodukt der weißen Verbindung gewonnen werden. Erhitzt man nach Zusatz von Phosphorpentachlorid noch zu lange weiter, so schlägt die Farbe leicht nach Dunkelrot um und aus der so verfärbten Lösung kann kein dem obigen entsprechender Körper mehr gewonnen werden. Diese Gefahr ist umso größer, je größere Mengen man verwendet. Daher empfiehlt es sich wie oben angegeben im Kleinen, am besten nur im Reagenzglas, zu arbeiten.

Das Trocknen der Kristalle hat im Vakuum in der Kälte zu geschehen, da sich schon bei mäßigem Erhitzen die Verbindung allmählich unter Gewichtsverlust und Verfärbung verändert. Schmp. 192—193°.

4,610; 4,278; 4,399; 4,425; 4,448 mg Sbst.
6,292; 5,849; 5,993; 6,029; 6,015 mg CO_2
0,791; 0,875; 0,880; 0,808; 0,725 mg H_2O

$C_{20}H_{12}O_4Cl_8P_2$ (661,99) Ber. C 36,28 H 1,83
Gef. C 37,22; 37,29; 37,16; 37,16; 36,88
H 1,92; 2,29; 2,24; 2,04; 1,83

0,118 g Sbst. 0,2028 g AgCl
$C_{20}H_{12}O_4Cl_8P_2$ (661,99) Ber. Cl 42,75
Gef. Cl 42,51

0,2194 g Sbst. 0,0722 g $Mg_2P_2O_7$
$C_{20}H_{12}O_4Cl_8P_2$ (661,99) Ber. P 9,37
Gef. P 9,17

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Eisessig, heißem Benzol und heißem Tetrachlorkohlenstoff, löslich auch in Äther. Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure tritt zunächst keine Färbung auf, beim Erwärmen lösen sich die Kristalle jedoch mit gelber Farbe, die bei längerem Erhitzen allmählich immer dunkler wird. In 15 proz. wäßriger Natronlauge tritt beim Erhitzen langsam Lösung mit gelber Farbe ein. Beim Kochen mit 10proz. methylalkoholischer Kalilauge färbt sich diese allmählich braun.

2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-diäthyläther (VIII).

1 g 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon wurde in 50 ccm 20proz. wäßriger Natronlauge in der Kälte gelöst und mit 20 ccm Diäthylsulfat versetzt. Darauf wurde die Reaktionsmischung unter ständigem Rühren 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei die zunächst dunkelrote Farbe der Lösung schon nach kurzer Zeit in Gelb überging, während sich der Diäthyläther in blaßgelben großen Kristallen ausschied. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen und im Trockenschrank bei 90° getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 1,15 g (nahezu quantitativ). Zum Umkristallisieren eignen sich Eisessig und Alkohol. Schmp. 169—170°.

Die schwach gelbgrüne Farbe der Kristalle verschwand auch bei mehrmaligem Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle nicht. Ein rein weißes Produkt erhielt man durch mehrstündiges Kochen in Eisessig. Hierbei schied sich der Äther beim Erkalten der Eisessiglösung in langen schneeweißen Kristallnadeln ab, die aber beim Erwärmen schnell, bei Zimmertemperatur im Verlauf von einigen Wochen, wieder ihre gelblich grüne Färbung annahmen. Ein Unterschied im Schmelzpunkt des weißen und des gefärbten Produktes konnte nicht beobachtet werden.

4,816 mg Sbst. 13,572 mg CO_2 2,569 mg H_2O
$C_{21}H_{22}O_4$ (374,42) Ber. C 76,98 H 5,92
Gef. C 76,86 H 5,92

Der 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-diäthyläther ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Xylol in der Hitze, schwer löslich in

Benzol und Petroläther, unlöslich in Alkali. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit intensiv roter Farbe.

Umsetzungen von Derivaten des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit Anilin.

1. Negativer Versuch mit 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-diäthyläther: a) 0,2 g des Diäthyläthers wurden in 3—4 ccm Eisessig mit 1 g Anilin $^1/_2$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Beim Stehenlassen schied sich der Diäthyläther wieder aus. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol Schmp. 168—169°. b) 0,2 g des Diäthyläthers wurden in 5 ccm Anilin $2^1/_4$ Stunden unter Rückfluß gekocht. Beim Einengen der Lösung kristallisierte der Diäthyläther wieder unverändert aus. c) 0,2 g des Diäthyläthers wurden in 3—4 ccm Xylol mit 2 g Anilin unter Rückfluß $2^3/_4$ Stunden gekocht. Beim Versetzen der Lösung mit Petroläther fiel der Diäthyläther wieder unverändert aus.

2. Umsetzung des Diacetylderivats des 2,5-Dibenzoyl-hydrochinons mit Anilin: 0,5 g 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon-diacetat wurden in 10 ccm Xylol mit 3 g Anilin 3 Stunden unter Rückfluß gekocht. Da sich beim Erkalten nichts ausschied, wurde die Lösung etwas eingeengt und abermals stehen gelassen. Nunmehr kristallisierte eine dunkel braunorange gefärbte Verbindung aus, die abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und aus o-Dichlorbenzol umkristallisiert wurde. Schmp. 308° (von etwa 270° an Dunkelfärben). Es lag 2,5-Dibenzoyl-1,4-dianilido-benzol vor.

3. Umsetzung des Reaktionsprodukts aus 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon und Phosphorpentachlorid mit Anilin: Das Reaktionsprodukt aus 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon und Phosphorpentachlorid (Formel X bzw. Xa) wurde im Reagenzglas in Eisessig erhitzt, ohne daß jedoch schon alles in Lösung ging und dann mit frisch destilliertem Anilin versetzt. Es trat schnell Gelbfärbung und bei weiterem Erhitzen Rotfärbung und vollständige Lösung ein. Es wurde noch kurze Zeit weiter erhitzt und dann erkalten gelassen. Dabei schieden sich dunkel orange gefärbte Kristalle ab, die nach dem Abfiltrieren und Nachwaschen mit Äther getrocknet und aus o-Dichlorbenzol umkristallisiert wurden. Schmp. 308—309° (von etwa 270° an Dunkelfärben). Es lag 2,5-Dibenzoyl-1,4-dianilido-benzol vor.

Darstellung des 2,5-Dibenzoyl-chinons mit nitrosen Gasen.

2 g 2,5-Dibenzoyl-hydrochinon wurden in 60 ccm Benzol in der Hitze gelöst und in diese Lösung nitrose Gase eingeleitet. Nach kurzer Zeit schied sich das 2,5-Dibenzoyl-chinon in schönen Kristallen an den Wänden des Glases ab. Sobald die benzolische Lösung erkaltet war (nach etwa $^1/_4$ Stunde), wurde das Einleiten der nitrosen Gase abgebrochen und die Reaktionsmischung mit 120 ccm Äther versetzt, um noch in Benzol gelöstes 2,5-Dibenzoyl-chinon vollständig auszufällen. Darauf wurde abfiltriert und mit Äther nachgewaschen. Ausbeute an Rohprodukt 1,47 g (= etwa 74% d. Th.). Zum Umkristallisieren wurde Xylol und Aceton verwendet. Das Verhalten hinsichtlich des Schmelzpunktes war wie bei R. Pummerer und E. Buchta beschrieben.

4,720 mg Sbst. 13,146 mg CO_2 1,615 mg H_2O

$C_{22}H_{12}O_4$ (316,29) Ber. C 75,93 H 3,83

Gef. C 75,96 H 3,83

II. Teil.

Darstellung der beiden isomeren Ditoluyl-hydrochinone.

8 g Diacetat des Hydrochinon-2,5-dicarbonsäurechlorids wurden in 200 ccm trockenem Toluol unter Rühren bei Zimmertemperatur mit 25 g feingepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid auf einmal versetzt und dann 6 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß und Weiterrühren auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Unter Chlorwasserstoffentwicklung vollzog sich die Umsetzung. Dabei wurde die Masse vorübergehend so zähflüssig, daß der Rührer fast stehen blieb. Die Farbe der Mischung ging im Verlauf der Reaktion von Gelb über Rotbraun nach Braun über. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt durch Eingießen in verd. Salzsäure zersetzt. Dabei schied sich die Hauptmenge des gelben Ditoluyl-hydrochinons aus, während die Hauptmenge des orangefarbenen Isomeren im Toluol gelöst blieb. Die Acetylgruppen wurden also wie bei der Darstellung der Dibenzoyl-Verbindung abgespalten. Die gelbe Masse wurde abfiltriert und im Trockenschrank bei 110° getrocknet. Durch mehrmaliges fraktioniertes Umkristallisieren aus Eisessig ließ sich das schwerer lösliche gelbe Isomere verhältnismäßig leicht vom orangefarbenen trennen. Man erhielt so etwa 3,3 g gelbe

Nadeln vom Schmp. 244°. (Die absolute Ausbeute an reinem Produkt war bei verschiedenen Darstellungen sehr wechselnd.)

4,905 mg Sbst. 13,705 mg CO_2 2,346 mg H_2O

$C_{22}H_{18}O_4$ (346,36) Ber. C 76,28 H 5,24

Gef. C 76,20 H 5,35

Ebulliosk. Mikro-Molekulargewichtsbestimmung (nach Rieche) in Toluol: (log K/L = 98770):

23,127 mg Sbst. in 4 ccm Toluol $\triangle t = 0{,}061°$

$C_{22}H_{18}O_4$ Ber. M = 346,36 Gef. M = 368

Das gelbe Ditoluyl-hydrochinon ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, verhältnismäßig leicht löslich in viel heißem Eisessig und viel heißem Alkohol. In wäßriger 15proz. Natronlauge löst es sich sofort mit tiefroter Farbe, ebenso in konz. Schwefelsäure.

Die Toluol-Lösung, die die Hauptmenge des orangefarbenen Isomeren enthielt, wurde im Scheidetrichter von der Salzsäure abgetrennt, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der größte Teil des Toluols abdestilliert. Aus der eingeengten Lösung schieden sich beim Erkalten orange gefärbte Kristalle ab, die durch mehrmaliges fraktioniertes Umkristallisieren aus Eisessig und Alkohol sich von dem schwerer löslichen gelben Isomeren befreien ließen. Man erhielt so etwa 1,4 g orangefarbene Nadeln vom Schmp. 182°.

4,590 mg Sbst. 12,865 mg CO_2 2,182 mg H_2O

$C_{22}H_{18}O_4$ (346,36) Ber. C 76,28 H 5,24

Gef. C 76,44 H 5,32

Ebulliosk. Mikro-Molekulargewichtsbestimmung (nach Rieche) in Toluol (log K/L = 98770):

19,905: 32,630 mg Sbst. in 4 ccm Toluol $t=0{,}055°$; $0{,}091°$

$C_{22}H_{18}O_4$ Ber. M = 346,36 Gef. M = 352; 349.

Das orangefarbene Ditoluyl-hydrochinon ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln durchwegs leichter löslich als das gelbe Isomere. In wäßriger 15proz. Natronlauge und konz. Schwefelsäure löst es sich wie letzteres mit intensiv roter Farbe.

Darstellung des gelben Ditoluylhydrochinons in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel.

8 g Diacetat des Hydrochinon-2,5-dicarbonsäurechlorids wurden in 150 ccm Schwefelkohlenstoff mit 6 g Toluol (5,75 g

wären 2,5 Mol. Toluol auf 1 Mol. Säurechlorid) versetzt und unter Rühren bei Zimmertemperatur 25 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid auf einmal zugegeben. Die Mischung wurde hierauf unter dauerndem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß auf dem Wasserbad 6 Stunden im Sieden gehalten. Während der Reaktion entweicht Salzsäuregas und die Farbe der Masse geht von Gelb über Orangegelb nach Braun. Nach dem Erkalten wurde durch verd. Salzsäure zersetzt, wobei sich 3,2 g gelbes Ditoluyl-hydrochinon abschieden. Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig 244°. Der Mischschmelzpunkt mit dem in Toluol als Lösungsmittel dargestellten Ditoluyl-hydrochinon zeigte keine Depression.

Aus der Schwefelkohlenstofflösung konnten durch Abdampfen noch 0,2 g ebenfalls gelbes Ditoluyl-hydrochinon gewonnen werden. Also 3,4 g (= 39% d. Th.). Das orangefarbene Isomere trat bei dieser Darstellungsweise nicht auf.

Oxydation der beiden Ditoluyl-hydrochinone mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Jeweils 0,5 g der beiden isomeren Ditoluyl-hydrochinone wurden in 15proz. wäßriger Natronlauge unter Erhitzen gelöst und die siedende Lösung innerhalb von 2 Stunden portionsweise mit 3,5 g Kaliumpermanganat versetzt. Anfangs verschwand die bei Zugabe von Oxydationsmittel auftretende Violettfärbung unter Abscheidung von Braunstein verhältnismäßig rasch wieder. Die Reaktionsmischung wurde während dieser Zeit mit wenig Wasser verdünnt. Nach Zugabe der letzten Portion Kaliumpermanganat wurde noch eine weitere Stunde (also im ganzen 3 Stunden) erhitzt, wobei die violette Farbe der Lösung erhalten blieb. Nach dem Erkalten wurde der Braunstein abfiltriert und die gefärbte Lösung unter Erhitzen mit Alkohol bis zur Entfärbung versetzt, hierauf der jetzt neuerdings ausgefallene Braunstein entfernt und die farblose Lösung siedend heiß unter Umschütteln mit verd. Salzsäure versetzt. In beiden Fällen schieden sich kleine weiße Kristalle ab, die nach dem Erkalten abfiltriert und getrocknet wurden Sie sublimierten ohne zu schmelzen, waren in Sodalösung löslich und erwiesen sich als Terephthalsäure.

Zur näheren Charakteriesierung wurden beide Proben nach E. Noelting[27]) in den Terephthalsäuredimethylester übergeführt. Schmp. 138—139°.

27) B. **8**, 1113 (1875).

Acetylierung der beiden isomeren Ditoluyl-hydrochinone.

a) Diacetat des gelben Ditoluyl-hydrochinons.

1 g gelbes Ditoluyl-hydrochinon wurde in 30 ccm Essigsäureanhydrid mit einem Tropfen Pyridin unter Rückfluß $^1/_2$ Stunde gekocht. Die zunächst orangegelbe Farbe der Lösung nahm ziemlich rasch einen hellgelben Ton an. Beim Abkühlen in Eis schieden sich nach einiger Zeit weiße Kristalle aus, die abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wurden. Ausbeute an Rohprodukt 1 g (=80% d. Th.). Zum Umkristallisieren wurde Benzol und Eisessig verwendet. Schmp. 202°.

4,759 mg Sbst. 12,639 mg CO_2 2,223 mg H_2O
$C_{26}H_{22}O_6$ (430,43) Ber. C 72,54 H 5,15
Gef. C 72,43 H 5,23

Das Diacetat des gelben Ditoluyl-hydrochinons ist gegen wäßrige 15proz. Natronlauge in der Kälte beständig, bei längerem Kochen tritt jedoch Abspaltung der Acetylgruppen ein, was sich an der Rotfärbung der alkalischen Lösung zu erkennen gibt.

b) Diacetat des orangefarbenen Ditoluyl-hydrochinons.

1 g orangefarbenes Ditoluyl-hydrochinon wurde in 30 ccm Essigsäureanhydrid mit einem Tropfen Pyridin unter Rückfluß $^1/_2$ Stunde gekocht. Es trat zunächst Lösung mit orangebrauner Farbe ein, die aber sehr bald nach schwach Braungelb überging. Beim Erkalten der Lösung kristallisierten 0,8 g weißes Diacetat aus. Aus der Essigsäureanhydrid-Mutterlauge ließen sich durch Eingießen in Wasser noch 0,4 g Diacetylverbindung gewinnen. Gesamtausbeute an Rohprodukt 1,2 g (= 96,97% d. Th.). Nach Umkristallisieren aus Alkohol. Schmp. 149°.

4,560 mg Sbst. 12,113 mg CO_2 2,124 mg H_2O
$C_{26}H_{22}O_6$ (430,43) Ber. G 72,54 H 5,15
Gef. C 72,45 H 5,21

Die Abspaltung der Acetyl-Gruppen durch Kochen mit 15proz. wäßriger Natronlauge findet hier schneller statt als beim gelben Isomeren.

Toluylierung der beiden isomeren Ditoluyl-hydrochinone.

a) Di-p-toluat des gelben Ditoluyl-hydrochinons.

0,2 g gelbes Ditoluyl-hydrochinon wurden in 4 ccm p-Toluylchlorid unter Erwärmen gelöst und mit 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, wobei etwas Aufhellung der Farbe eintrat. Es wurde noch ganz kurz weiter erhitzt und hierauf vorsichtig Alkohol zugegeben, worauf das Ditoluat in weißen Kristallen ausfiel. Es wurde von der gelb gefärbten Lösung abfiltriert, mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 0,3 g (= 89% d. Th.). Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig lag der Schmelzpunkt bei 213—214° (unkorr.) d. i. 220—221° (korr.) Im Kupferblock mit abgekürztem Thermometer schmilzt die Verbindung bei 220,5°.

4,627 mg Sbst. 13,246 mg CO_2 2,190 mg H_2O

$C_{38}H_{30}O_6$ (582,61) Ber. C 78,33 H 5,21
Gef. C 78,08 H 5,30

b) Di-p-toluat des orangefarbenen Ditoluyl-hydrochinons.

0,2 g orangefarbenes Ditoluyl-hydrochinon wurden in 4 ccm p-Toluylchlorid in der Hitze gelöst, mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und ziemlich rasch in Alkohol eingegossen. Nach 1,2 Minuten setzte die Abscheidung des weißen Ditoluats ein. Nach längerem Stehen wurde abfiltriert mit Äther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute an Rohprodukt 0,28 g (= 83% d. Th.).

Zur Reinigung wurde mehrmals aus Eisessig umkristallisiert. Die Verbindung beginnt im Kupferblock mit abgekürztem Thermometer bei 203° zu sintern und ist bei 207° geschmolzen.

4,565 mg Sbst. 13,061 mg CO_2 2,180 mg H_2O

$C_{38}H_{30}O_6$ (582,61) Ber. C 78,33 H 5,21
Gef. C 78,03 H 5,34

Reaktion des gelben Ditoluyl-hydrochinons mit Hydrazinhydrat im Überschuß.

1 g gelbes Ditoluyl-hydrochinon wurde in 20 ccm Hydrazinhydrat 2 Stunden nnter Rückfluß gekocht. Dabei ging nur ein geringer Teil in Lösung, die Hauptmasse blieb in Suspension, verlor aber allmählich die intensiv gelbe Farbe und nahm einen viel blasser gelben Ton an. Nach dem Erkalten wurde

abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Äther nachgewaschen. Das Rohprodukt war blaßgelb gefärbt und in wäßrigem Alkali vollkommen unlöslich. Ausbeute an Rohprodukt 0,95 g (= 88% d. Th.). Es wurde versucht die sehr schwer lösliche Verbindung aus o-Dichlorbenzol umzukristallisieren. Es ging dabei in verhältnismäßig viel Lösungsmittel nur ein geringer Teil mit orangegelber Farbe in Lösung und kam daraus nach dem Erkalten sehr langsam und in sehr geringer Menge in winzigen hellorangefarbenen Kristallen wieder heraus. Der ungelöste Teil war ganz blaßgelb geworden, löste sich aber in viel o-Dichlorbenzol ebenfalls orangebraun auf. Die Verbindung schmilzt bis 360° nicht, färbt sich aber beim Erhitzen allmählich dunkelrot. Die Analysen zeigten für den aus o-Dichlorbenzol umkristallisierten Körper stets zu niedrige Kohlenstoffwerte für ein Dihydrazino-ditoluyl-benzol.

4,504; 4,468; 3,564 mg Sbst.
11,535; 11,491; 9,120 mg CO_2
2,325; 2,280; 1,858 mg H_2O
2,354 mg Subst. 0,318 ccm N (15°, 737 mm)
$C_{22}H_{22}O_2N_4$ (374,43) Ber. C 70,57 H 5,92 N 14,96
Gef. C 69,83 H 5,78 N 15,23
70,14 H 5,71
69,79 5,83

Es wurde hierauf das nicht umkristallisierte, durch Auskochen mit o-Dichlorbenzol ganz blaßgelb gewordene Rohprodukt zur Analyse gebracht und ergab die richtigen Werte für ein Dihydrazino-ditoluyl-benzol.

4,452 mg Sbst. 11,523 mg CO_2 2,365 mg H_2O
4,451 mg Sbst. 0,608 ccm N (21,5°, 729 mm)
$C_{22}H_{22}O_2N_4$ (374,43) Ber. C 70,57 H 5,92 N 14,96
Gef. C 70,59 H 5,94 N 14,89

Reaktion des orangefarbenen Ditoluyl-hydrochinons mit Hydrazinhydrat im Überschuß.

1 g orangefarbenes Ditoluyl-hydrochinon wurde in 20 ccm Hydrazinhydrat 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dabei ging der größte Teil mit orangegelber Farbe in Lösung, ein geringer Teil blieb in Suspension. Nach einiger Zeit begann die Ausscheidung von hellgelb gefärbten Kriställchen. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohpro-

dukt war hellgelb gefärbt und in wäßriger Natronlauge vollkommen unlöslich; Ausbeute 0,78 g (= 72% d. Th.). Beim Umkristallisieren aus Benzol blieb in verhältnismäßig geringer Menge ein ganz schwach blaßgelb gefärbtes Produkt zurück, das sich nicht in Benzol, wohl aber in o-Dichlorbenzol mit orangebrauner Farbe löste. Die aus Benzol umkristallisierte Verbindung bildet sehr kleine gelb gefärbte Kristalle, die bei 233° schmelzen und in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln verhältnismäßig leicht löslich sind.

4,670 mg Sbst. 12,131 mg CO_2 2,516 mg H_2O
2,980 mg Sbst. 0,410 ccm N (23°, 729 mm)
$C_{22}H_{22}O_2N_4$ (374,43) Ber. C 70,57 H 5,92 N 14,96
Gef. C 70,84 H 6,03 N 15,22

Das in Benzol nicht lösliche blaßgelbe Produkt schmilzt bis 360° nicht, färbt sich dabei aber dunkelrot.

4,254 mg Sbst. 10,915 mg CO_2 2,276 mg H_2O
3,666 mg Sbst. 0,497 ccm N (21,5°, 729 mm)
$C_{22}H_{22}O_2N_4$ (374,43) Ber. C 70,57 H 5,92 N 14,96
Gef. C 69,98 H 5,99 N 14,80

Reaktion von 1 Mol. orangefarbenem Ditoluylhydrochinon mit 1 Mol. Hydrazinhydrat.

1 g orangefarbenes Ditoluyl-hydrochinon wurde in 90-100 ccm Alkohol in der Hitze gelöst und langsam mit 0,156 g Hydrazinhydrat in wenig Alkohol versetzt und 15—20 Minuten unter Rückfluß auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Hierauf ließ man die Lösung bis zur Trockne eindampfen. Es blieb ein intensiv roter Rückstand, der in wäßriger 15proz. Natronlauge unlöslich war. Ein gut geeignetes Mittel zum Umkristallisieren ließ sich nicht finden. Der Körper wurde schließlich in Benzol gelöst und die Lösung 1—2 Tage offen stehen gelassen, wobei sich die Verbindung in sehr kleinen Kristallen teilweise wieder abschied.

4,742 mg Sbst. 13,286 mg CO_2 2,308 mg H_2O
3,304 mg Sbst. 0,151 ccm N (23°, 740 mm)
Gef. C 76,42 H 5,45 N 5,49

Diese Analysenwerte würden annähernd auf eine Verbindung $C_{66}H_{54}O_8N_4$ (1031,11) aus 3 Mol. Ditoluyl-hydrochinon und 2 Mol. Hydrazin unter Abspaltung von 4 Mol. Wasser (XVI) stimmen, für die sich folgende Werte berechnen: C 76,87 H 5,28 N 5,43.

Beim schnellen Erhitzen im Reagenzglas schmilzt die Verbindung. Im Kupferblock wird sie vollständig dunkel und ein Schmelzen ist bis 360° nicht zu beobachten. Der Körper ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich.

2,6-Di-p-toluyl-hydrochinon.

Die Darstellung geschah analog der des 2,6-Dibenzoylhydrochinons nach O. Dischendorfer*). 42 g Hydrochinon-di-p-toluat und 50 g Toluylchlorid wurden mit wenig fein gepulvertem, wasserfreiem Aluminiumchlorid im Sandbad allmählich auf 220—230° erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten. In diese Mischung wurde innerhalb von 48 Stunden portionenweise weiterhin wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen bis im ganzen 15 g zugefügt waren, wobei zunächst jedesmal neuerliche Salzsäureentwicklung eintrat. Die Masse färbte sich sehr bald braun, blieb aber vorerst noch flüssig. Die Beendigung der Reaktion gab sich daran zu erkennen, daß bei Zugabe von Aluminiumchlorid keine Chlorwasserstoffentwicklung mehr einsetzte. Die Masse war am Schluß auch ganz fest geworden und im Kolben hochgestiegen. Das Thermometer zeigte jetzt 240° an. Nach dem Erkalten wurde die feste schwarze Masse herausgekratzt, pulverisiert mit Wasser verrieben, abfiltriert und der Rückstand mit 400 ccm 12proz. methylalkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad mehrmals digeriert und nach Versetzen mit 200 ccm Wasser filtriert. Es blieb ein ziemlich erheblicher Teil als Rückstand. Aus dem dunkelrot gefärbten Filtrat wurde der Methylalkokol durch Wasserdampfdestillation abgetrieben, hierauf nochmals filtriert und in die Lösung mehrere Stunden lang Kohlendioxyd eingeleitet, wobei sich allmählich eine schwarzbraune Masse abschied. Bei noch alkalischer Reaktion wurde die Zuleitung von Kohlendioxyd abgebrochen und der braune, schlammige Niederschlag von der Lösung getrennt. Aus dem Filtrat erhielt man durch Zugabe von verdünnter Salzsäure bis zur sauren Reaktion 30 g p-Toluylsäure zurück.

Der braune, schlammige Rückstand wurde einige Tage im Exsikkator auf dem Tonteller und dann noch kurze Zeit im Trockenschrank getrocknet. Er löste sich in Alkali mit roter Farbe. Er wurde gepulvert und, da Versuche ihn umzukristallisieren zu keinem Ziel führten, der Hochvakuumsublimation unterworfen. Bei 300—310° und 0,1—0,5 mm sublimierte zunächst noch etwas p-Toluylsäure und dann das gelbe 2,6-Di-p-

*) s. a. a. O.

toluyl-hydrochinon neben einer geringen Menge einer orangefarbenen stark glänzenden, glasig aussehenden Substanz, wohl irgendeinem Zersetzungsprodukt. Das 2,6-Di-p-toluyl-hydrochinon wurde von der p-Toluylsäure durch Schütteln mit Natriumbicarbonat-Lösung befreit, zur Reinigung in heißem Alkohol gelöst und heiß mit so viel Wasser versetzt, daß eben noch keine Trübung entstand. Beim Erkalten schieden sich hellgelbe Nadeln aus, die sich auch aus wenig Benzol umkristallisieren ließen. Schmp. 154—156° (nach vorherigem Sintern). Es wurden so ca. 0,75—1 g an reinem Produkt erhalten. Eine Ausbeute kann nicht angegeben werden, da zuviel Substanz auf Reinigungsversuche verloren ging und die Darstellnng nicht wiederholt wurde.

4,766 mg Sbst. 13,302 mg CO_2 2,249 mg H_2O
$C_{22}H_{18}O_4$ (346,36) Ber. C 76,28 H 5,24
Gef. C 76,12 H 5,28

Ebulliosk. Mikro-Molekulargewichtsbestimmung (nach Rieche) in Toluol (log K/L = 98770):

13,445 mg Sbst. in 4 ccm Toluol $\Delta t = 0{,}034$
$C_{22}H_{18}O_4$ Ber. M = 346,36 Gef. M = 384

Das 2,6-Di-p-toluyl-hydrochinon ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Äther, Pyridin und anderen organischen Lösungsmitteln. In wäßrigem und methylalkoholischem Alkali löst es sich mit tiefroter, in konz. Schwefelsäure mit tiefgelber Farbe.

Lebenslauf.

Am 26. Juli 1913 wurde ich, Edith Deimler, als Tochter des Oberveterinärrats Dr. Konrad Deimler und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Gerbing, zu Nürnberg geboren. Dort bestand ich im März 1932 die Reifeprüfung an der Mädchenoberrealschule und studierte von da ab an der Universität Erlangen Chemie. In den Jahren 1935 und 1936 legte ich die beiden chemischen Verbandsexamina ab.